

Reaktionen von sterisch anspruchsvollen Thiolen und Selenolen

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von Sascha Kollmann
aus Hildesheim

1. Referent: Professor Dr. Wolf-Walther du Mont

2. Referent: Professor Dr. Peter George Jones

eingereicht am: 21.12.2009

mündliche Prüfung (Disputation) am: 03.03.2010

Druckjahr 2010

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Tagungsbeiträge

S. Kollmann, C. Wismach, A. Riecke, P.-G. Jones and W.-W. du Mont: New Applications of Trisyl Thiols and Selenols: Iodosulfanes, Iodoselanes and Alkylthio-Phosphaalkenes (Poster). 11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Burg Warberg (2008).

S. Kollmann, C. Wismach, A. Riecke, P.-G. Jones and W.-W. du Mont: New Applications of Trisyl Thiols and Selenols: Iodosulfanes, Iodoselanes and Alkylthio-Phosphaalkenes (Poster). 14. Vortragstagung GDCh Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie, Garching (2008).

A. Riecke, C. Goers, S. Kollmann, C. Daniliuc, R. Bartsch, W.-W. Du Mont: Reaktionen neuer P-Halogenphosphaalkene (Poster). 6th European Workshop on Phosphorus Chemistry, Florenz (Italien) (2009).

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit vom April 2004 bis Dezember 2009 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont.

Danksagung

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. W.-W. Du Mont, der jederzeit offen für Diskussionen war, neue Anregungen für meine Arbeit hatte und ein unermüdliches Interesse an meinem Forschungsgebiet zeigte. Durch die hervorragenden Arbeitsbedingungen und die großzügig zur Verfügung gestellten Mittel wurde diese Arbeit ermöglicht.

Herrn Prof. Dr. P.-G. Jones danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. R. Bartsch danke ich für die Anregungen und die hilfreichen Diskussionen.

Für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse und unermüdliche Suche nach geeigneten Kristallen möchte ich Herrn Prof. Dr. P.-G. Jones, Herrn Dr. C. Daniliuc und Frau Dipl. Chem. R. Birzoi danken.

Herrn Prof. Dr. L. Ernst, Frau Dr. K. Ibrom danke ich für die Anfertigung und Hilfe bei zahlreichen Spektrenanalysen. Zudem danke ich Frau P. Holber-Schultz und Frau G. Krafft für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Dr. U. Papke danke ich für die unbürokratische Hilfe bei den Massespektren.

Dem Arbeitskreis Tamm danke ich für die Erlaubnis zur Benutzung der Glove-Boxen.

Herrn Prof. Dr. P. Lemmens vom Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig danke ich für die kurzfristige Aufnahme des Raman-Spektrums.

Den Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der TU Braunschweig, namentlich Frau M. Monien (Elementaranaly-

tik), Frau U. Heil und Herrn H. Schaub, Herrn H. Schröpfer (glastechnische Werkstatt), Herrn J. Gebhardt und Herrn H. Kubiak (feinmechanische Werkstatt), Herrn I. Kurz (Glasgerätelager), Frau I. Kossebau, Frau U. Badke, Frau B. Junge, Frau M. Miehe und Frau K. Trautner (Sekreteriat), Herrn T. Kaschner, Herrn R. Gruß und Herrn K.-H. Matthis (ZLChem) danke ich für ihre Bemühungen und die gute Zusammenarbeit.

Für den Spaß sowohl während als auch nach der Arbeit möchte ich mich bei allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und Kollegen bedanken. Besonders zu nennen sind: Cathleen Wismach, Rafael Guerrero Gimeno, Emma Seppälä, Delia Bugnariu, Ioana Cartis, Cristian Hrib, Eva-Maria Zerbe, Sven Ammermann, Christine Goers, Antje Riecke, Cristina Mitrofan, Roxana Brzoi, Dana Lungu, Chistoph Wölper und Nora Geißler.

Den Auszubildenden, die ich betreuen durfte, Clemens Schmidt und Ina Wolf, bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Meinen Eltern danke ich für ihre immerwährende Unterstützung.

Besonders möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Melanie Bergmann für ihre Unterstützung und ihr großes Verständnis bedanken.

*"Diejenigen, die für ein wenig vorübergehende Sicherheit grundlegende Freiheiten
aufgeben, verdienen weder Freiheit noch Sicherheit."*

(Benjamin Franklin)

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung.....	4
3 Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....	5
3.1 Physikalische Grundlagen.....	5
3.2 Parameter der NMR-Spektroskopie.....	8
3.2.1 Chemische Verschiebung.....	8
3.2.2 Spin-Spin-Kopplung.....	10
3.3 2D-Experimente.....	14
3.3.1 [1H, 1H]-COSY.....	14
3.3.2 [1H, 13C]-HSQC.....	15
3.3.3 [1H, 13C]-HMBC.....	15
4 Diskussion der Ergebnisse.....	16
4.1 Unterschiede zwischen Trimethylsilyl- und Phenyltrimethylsilyl-Gruppen.....	16
4.2 Kristallstruktur des Thiols 1.....	22
4.3 Darstellung und Struktur des Selenols 5.....	24
4.3.1 Vergleich chemischer Verschiebungen einiger Phenyltrimethylsilylverbindungen.....	26
4.4 S-Nitrosothiole und Se-Nitrososelenole: Darstellung, Stabilität, Reaktivität.....	28
4.4.1 S-Nitrosothiole.....	28
4.4.2 Se-Nitrososelenole.....	34
4.5 Darstellung des S-Nitrosothiols 2 und des Se-Nitrososelenols 6.....	35
4.6 Test zur Reaktivität von 2 bzw. 6 gegenüber 1,3-Dienen.....	36
4.6.1 Einführung.....	36

4.6.2 Abfangreaktion von 2.....	40
4.6.3 Abfangreaktion von 6.....	41
4.7 Darstellungsversuche des Trisyliodsulfans 4.....	42
4.7.1 Einführung.....	42
4.7.2 Direkte Reaktion mit elementarem Iod in THF.....	44
4.7.3 Direkte Reaktion mit elementarem Iod in Toluol in Anwesenheit von Triethylamin.....	49
4.7.4 Reaktion des Lithiumthiolats 3 mit elementarem Iod bei Raumtemperatur.	50
4.7.5 Reaktion von 3 mit elementarem Iod bei 0°C.....	52
4.8 Versuch zur Darstellung des Diselenids 12.....	54
4.9 Versuche zur Darstellung des Trisyliodselenans 8.....	58
4.9.1 Einführung.....	58
4.9.2 Reaktionen von 11 mit elementarem Iod.....	58
4.9.3 Reaktion von 7 mit elementarem Iod.....	64
4.9.4 Möglicher Zerfallsweg des Iodselans.....	65
4.10 Reaktionen von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phos- phan 16.....	66
4.10.1 Einführung.....	66
4.10.2 Reaktion mit elementarem Selen.....	68
4.10.3 Weitere Umsetzung mit Essigsäure.....	71
4.10.4 Weitere Umsetzung mit Ammoniumchlorid.....	74
4.10.5 Weitere Umsetzung mit Phenyldimethylchlorsilan.....	76
4.10.6 Zusammenfassung.....	79
4.11 P-Seleno-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3 , λ^5)-phosphoran 21a.....	81

4.11.1 Darstellung.....	81
4.11.2 Reaktion von 21a mit Benzophenon.....	83
4.11.3 Umsetzung von 21a mit Methyllithium.....	84
4.11.4 Austausch eines Selenatoms gegen ein Sauerstoffatom in 21b.....	87
4.12 Versuche zur Darstellung von P-Thio-diisopropylamino- [bis(trimethylsilyl)methylen]($\sigma 3$, $\lambda 5$)-phosphoran 22.....	91
4.12.1 Direkte Reaktion.....	91
4.12.2 Reaktion von 21a mit Schwefel.....	92
4.12.3 Reaktion von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Schwefel in Gegenwart von 10 % Selen.....	94
4.12.4 Zusammenfassung.....	95
4.13 Darstellung neuer Thio- und Selenosphaalkene.....	97
4.13.1 Überblick.....	97
4.13.2 Darstellung des Thiophosphaalkens 24a.....	99
4.13.3 Darstellung des Thiophosphaalkens 24b.....	100
4.13.4 Darstellung des Thiophosphaalkens 24c.....	101
4.13.5 Darstellung der Selenosphaalkene 25a, 25b und 25c.....	104
5 Zusammenfassung.....	106
6 Experimenteller Teil.....	115
6.1 Allgemeines.....	115
6.1.1 Arbeitstechniken.....	115
6.1.2 Messgeräte und -methoden.....	115
6.1.3 Verwendete Chemikalien.....	116
6.1.4 Entsorgung der Chemikalien.....	117
6.2 Ausgangsverbindungen.....	119

6.2.1 Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol.....	119
6.2.2 Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan.....	121
6.2.3 Bis(trimethylsilyl)chlormethan.....	122
6.2.4 P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	123
6.2.5 Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan.....	124
6.3 Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]diselan.....	124
6.4 Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol.....	125
6.5 Nitrosierungsversuche von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol und Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol.....	127
6.5.1 Reaktion von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol mit tButylnitrit.....	127
6.5.2 Reaktion von Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol mit tButylnitrit.....	128
6.6 Abfangversuche der Nitrosospezies.....	128
6.6.1 Reaktion von S-Nitroso-[tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol mit 4-Vinylpyridin.....	128
6.6.2 Reaktion von Se-Nitroso-[tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien.....	129
6.7 Versuche zur Darstellung von Iod-tris(phenyldimethylsilyl)methylsulfan.....	130
6.7.1 Direkte Reaktion in THF.....	130
6.7.2 Direkte Reaktion in Toluol in Anwesenheit von Triethylamin.....	130
6.7.3 Reaktion des Lithiumthiolats mit elementarem Iod bei Raumtemperatur. .	131
6.7.4 Reaktion des Lithiumthiolats mit elementarem Iod bei 0°C.....	132
6.8 Reaktionen des Triselenids mit elementarem Iod.....	133
6.8.1 Reaktionsdauer drei Stunden.....	133
6.8.2 Reaktionsdauer vier Tage.....	134
6.9 Reaktion des Lithiumselenolats mit elementarem Iod.....	135

6.10 Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan.	
136	
6.10.1 Mit elementarem Selen.....	136
6.10.2 Mit elementarem Selen und Essigsäure.....	137
6.10.3 Mit elementarem Selen und Ammoniumchlorid.....	138
6.10.4 Mit elementarem Selen und Phenyltrimethylchlorsilan.....	140
6.11 Reaktionen von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan.....	141
6.11.1 Mit elementarem Selen.....	141
6.11.2 Mit elementarem Schwefel.....	143
6.11.3 Mit elementarem Selen und Schwefel.....	143
6.11.4 Mit elementarem Schwefel und 10% Selen.....	144
6.11.5 Mit elementarem Tellur.....	145
6.12 Teilweise Se/O-Austausch an 21b.....	145
6.13 Reaktion von 21a mit Benzophenon.....	146
6.14 Reaktion von 21a mit Methyllithium.....	147
6.15 Darstellung neuer Thiophosphaalkene.....	147
6.15.1 Darstellung des Thiophosphaalkens 24a.....	147
6.15.2 Darstellung des Thiophosphaalkens 24b.....	149
6.15.3 Darstellung des Thiophosphaalkens 24c.....	151
6.16 Darstellung neuer Selenophosphaalkene.....	154
6.16.1 Darstellung des Selenophosphaalkens 25a.....	154
6.16.2 Darstellung des Selenophosphaalkens 25b.....	156
6.16.3 Darstellung des Selenophosphaalkens 25c.....	158
6.16.4 Reaktion von 24c mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien.....	159

7 Tabellen und Verzeichnisse.....	160
7.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	160
7.2 Abkürzungsverzeichnis.....	165
7.3 Daten der Festkörperanalysen.....	166

1 Einleitung

In der organischen Schwefel- und Selenchemie sind einige Substanzklassen, obwohl schon seit Jahrzehnten bekannt, schlecht erschlossen oder nur unzureichend erforscht, obwohl sie essenzielle Rollen in der Biochemie spielen. Gründe hierfür waren häufig schlechte Darstellungswege und Isolierbarkeiten der zu untersuchenden Substanzen.

I. Alkylselenole

Selenole sind in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften schon weitgehend untersucht worden. So ist zum Beispiel bekannt, dass sie im Allgemeinen saurer sind als die korrespondierenden Alkohole. Auch mit verschiedenen schwingungsspektroskopischen Methoden sind sie gut untersucht worden. Die Se-H-Vibration erzeugt im IR-Spektrum beispielsweise bei etwa 2200 cm^{-1} ein Signal, während sie im Raman-Spektrum bei etwa 2300 cm^{-1} zu beobachten ist.

Was hingegen noch kaum vorhanden ist, sind direkte Daten über die Struktur der Substanzen, die mittels Röntgenstrukturanalyse bereitgestellt werden können. In der Literatur sind sogar nur zwei Molekülstrukturen von Selenolen bekannt. Dabei handelt es sich einmal um ein aromatisches Selenol von Roesky^[1] und zum anderen um ein ionisches Selenol von Akabori^[2] (vgl. Abbildung 1.1).

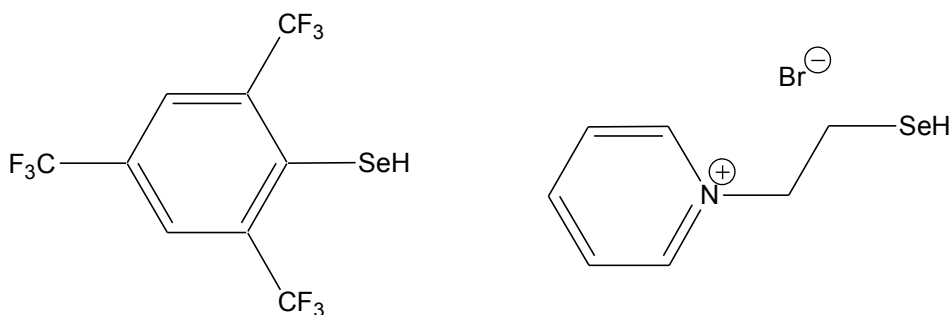


Abbildung 1.1: Die beiden bisher einzigen kristallographisch charakterisierten Selenole von Roesky^[1] (links) und Akabori^[2] (rechts). Lokalisiert werden konnte der Selenolwasserstoff nur bei der Verbindung von Akabori.

Molekülstrukturen reiner aliphatischer Selenole sind hingegen noch nirgends erwähnt worden. Der Grund, warum Selenole so geringe Tendenzen zeigen, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu bilden, ist nicht genau bekannt. Ein Grund mag sein, dass sie außerordentlich oxidationsempfindlich sind, wobei in der Regel Diselenide entstehen.

II. Alkyliodselane

In der Schilddrüse von Säugetieren ist das Selenoenzym ID-1 (Typ-1-Iodotyronin-Deiodinase) anzutreffen. Es trägt eine Selenolgruppe (E-SeH) in Form eines Selenocystein-Restes. Obwohl der genaue Verlauf der Reaktion noch nicht genau geklärt ist, wirkt es in der Schilddrüse als Deiodierungsmittel der Prohormons Thyroxin (T4) zum Iodthyronin (T3). Dabei bildet sich intermediär ein Iodselan an der Selenocystein-Gruppe, welches unter der Beteiligung eines Cofaktors, vermutlich Glutathion (GSH), die Selenol-Einheit zurückbildet (vgl. Abbildung 1.2).

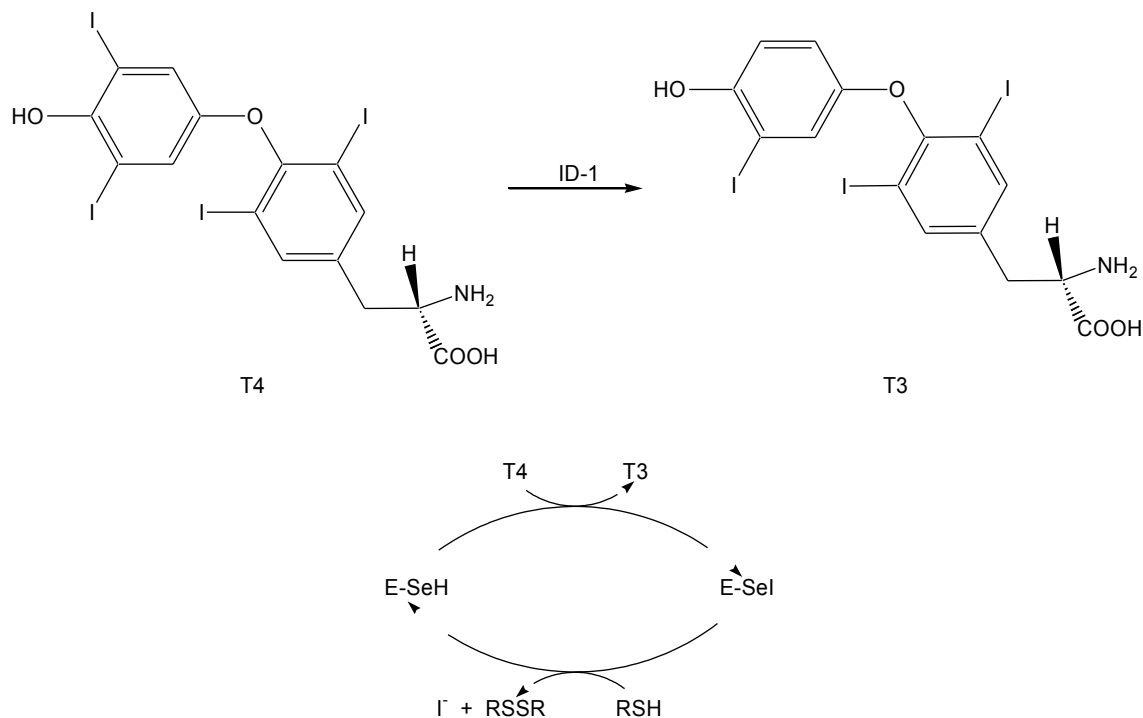


Abbildung 1.2: Beteiligung eines Selenoenzyms bei der Deiodierung von Thyroxin (T4) zum 3,5,3'-Triiodothyronin (T3)

III. Alkyl-Se-Nitrososelenole

In der Biochemie gibt es indirekte Hinweise auf Schnittstellen zwischen biologischen Zyklen von Stickstoffmonoxid und Selenoproteinen.^[3] In höheren Organismen wie zum Beispiel Säugetieren kommen Selenoenzyme der Glutathionperoxidasen (GPx) als Weiterbildung vor und können so Substrate von S-Nitrosothiolen sein. Von Freedman et al. wird berichtet, dass GPx die hemmende Wirkung von RSNO auf die Blutgerinnung zu potenzieren vermögen. Der gleiche Effekt war in dieser Stärke nicht zu beobachten, wurde S-Nitrosoglutathion alleine zu thrombozytenreichem Plasma dazu gegeben.^[4]

Von der Darstellung eines bei Raumtemperatur stabilen Alkyl-Se-Nitrososelenols wird in der Literatur noch nichts erwähnt. Einzig Goto et al.^[5] ist es vor kurzem unter Verwendung extrem sperriger Substituenten gelungen, ein stabiles aromatisches Se-Nitrososelenol darzustellen und röntgenkristallographisch zu charakterisieren. Ein bei tiefen Temperaturen lediglich stabiles Trisyl-Se-Nitrososelenol konnte von C. Wismach durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.^[6]

IV. Alkylthio- und -selenophosphaalkene

Thio- und Selenophosphaalkene waren schon seit den frühen 80er Jahren des 20. Jahrhunderts bekannt. Dabei muss allerdings zwischen zwei Arten von beiden Substanzklassen unterschieden werden. Zum einen gibt es die zyklischen Thio- und Selenophosphaalkene, die als erstes dargestellt und charakterisiert werden konnten. Bei ihnen ist die S/Se-P-Einheit in ein aromatisches System eingebunden, was zur Stabilität der Substanzen beiträgt. Zum anderen gibt es offenkettige Thio- und Selenophosphaalkene, die aus der Kondensation eines Phosphaalkens und eines Thiols/Selenols entstehen. Sie werden normalerweise durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten an der Phosphaalken- und/oder Thiol- bzw. Selenolseite stabilisiert. Dadurch unterscheiden sie sich in ihren Eigenschaften deutlich von den zyklischen Thio- und Selenophosphaalkenen. Trotzdem war es bisher nicht gelungen, mit den verwendeten Substituenten, Kristalle zu erhalten, die eine kristallographische Charakterisierung ermöglichen.

2 Aufgabenstellung

Es soll untersucht werden, ob es mit einer Variation von Silylresten möglich ist, neue strukturelle Informationen über Alkylselenole, Alkyliodselane, Alkyl-Se-Nitroso-selenole und Alkylthio- und selenophosphaalkene zu erhalten.

Dazu sollen Unterschiede zwischen dem Trimethylsilyl- und Phenyldimethylsilylrest ausgenutzt werden, um eine bessere Kristallisation durch die Verwendung von Phenyldimethylsilylresten zu erreichen. Weiterhin wird untersucht, ob es möglich ist, durch die Verwendung von Phenyldimethylsilylresten eine verbesserte Stabilität von Alkyliodselenen und Alkyl-Se-Nitroso-selenolen zu erreichen und somit auch die Möglichkeit zur Kristallisation zu erhöhen.

Da es in der Literatur kaum Daten zu Alkylthio- und -selenophosphaalkenen gibt, sollen neue auf der Basis von Phenyldimethylsilylresten dargestellt und so weit wie möglich charakterisiert werden. Ziel es es dabei auch, eine Molekülstruktur von dieser fast noch unbekannten Substanzklasse zu erhalten.

3 Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Heutzutage lässt sich die NMR-Spektroskopie als analytische Methode nicht mehr wegdenken. Auch in dieser Arbeit war sie unverzichtbar zum Nachweis der dargestellten Substanzen, da oftmals direktere Methoden (Kristallstrukturanalyse) nicht angewendet werden konnten. Daher sollen an dieser Stelle kurz die theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie beschrieben werden. Eine ausführliche Betrachtung dieser Grundlagen liefert die Literatur.^{[7], [8], [9]}

3.1 Physikalische Grundlagen

Wie für viele andere atomare Größen auch ergibt sich aus den quantenchemischen Postulaten, dass der Drehimpuls p eines Atomkerns nur diskrete Größen annehmen kann also gequantelt ist. Durch die Kerndrehimpuls-Quantenzahl I , den sogenannten Kernspin wird seine Größe nach Gleichung 3.1.1 festgelegt.

$$|p| = \hbar \sqrt{I(I+1)}; \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (\text{Gl. 3.1.1})$$

(p = Drehimpuls; \hbar = Drehimpulsquantum; I = Kernspin;
 h = Planck'sches Wirkungsquantum)

Der Drehimpuls ist eine Vektorgröße. Daraus folgt, dass zu seiner vollständigen Beschreibung auch noch seine Richtung angegeben werden muss. Allerdings kann die Orientierung des Drehimpulses auch nicht beliebige Werte annehmen. Dabei wird die z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems willkürlich als Vorzugsrichtung gewählt. Die magnetischen Quantenzahl m_l beschreibt nach Gleichung 3.1.2 die Projektion des Drehimpulses auf diese Achse (p_z).

$$p_z = \hbar m_l \quad (\text{Gl. 3.1.2})$$

(p_z = Drehimpuls (Anteil in z-Richtung); m_l = magnetische Quantenzahl)

Da m_l alle ganzzahligen Werte von -1 bis +1 annehmen kann, existieren $2I+1$ mögliche Projektionen des Drehimpulses auf die Vorzugsrichtung. Für Kerne mit einem Kernspin

von $I = \frac{1}{2}$ ist die Situation in Abbildung 3.1.1 dargestellt. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Kerne mit ebendiesem betrachtet.

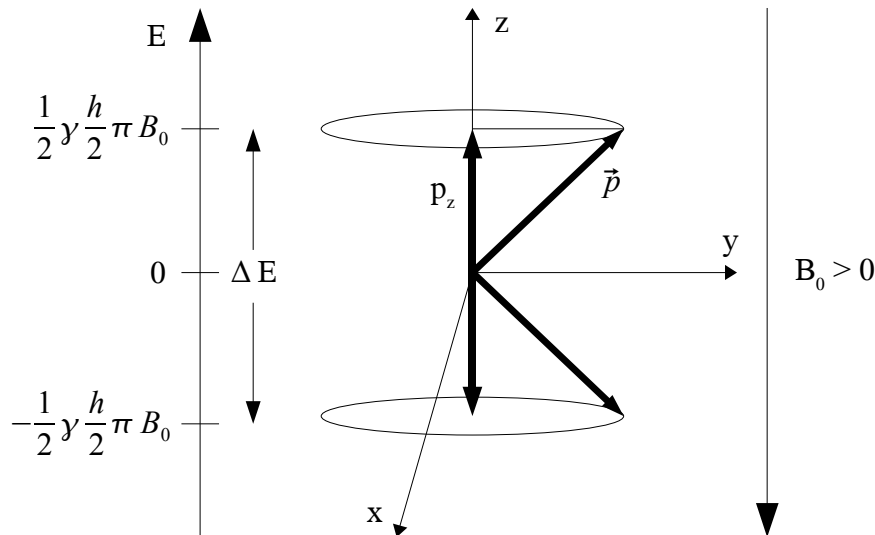


Abbildung 3.1.1 Richtungsquantelung des Drehimpulses \vec{p} . Durch Anlegen eines Magnetfeldes ergibt sich eine Energiedifferenz ΔE zwischen den beiden Spinzuständen $m_I = \pm \frac{1}{2}$.

Einen Kernspin und damit auch ein magnetisches Moment μ besitzen nur Kerne, die eine ungerade Massen- oder Kernladungszahl (*ug*-, *gu*- und *uu*-Kerne) besitzen. Das magnetische Moment ist proportional zum Drehimpuls (Gl. 3.1.3).

$$\mu = \gamma p \quad (\text{Gl. 3.1.3})$$

(μ = magnetisches Moment; γ = gyromagnetisches Verhältnis)

Die Proportionalitätskonstante γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet und ist sowohl eine charakteristische Element-Konstante als auch ein Maß für die Nachweisempfindlichkeit des betrachteten Korns im NMR-Experiment. Tabelle 3.1.1 listet die charakteristischen Daten der in dieser Arbeit untersuchten NMR-aktiven Kerne auf.

Tabelle 3.1.1 Charakteristische Größen der in dieser Arbeit verwendeten NMR-aktiven Kerne

Isotop	Kernspin	natürliche Häufigkeit [%]	γ [$10^7 \text{ rad T}^{-1}\text{s}^{-1}$]	NMR-Frequenz [MHz]*	Standard
^1H	$\frac{1}{2}$	99,98	26,7522	200,1	$\text{Me}_4\text{Si (TMS)}$
^{13}C	$\frac{1}{2}$	1,108	6,7283	50,3	TMS
^{29}Si	$\frac{1}{2}$	4,7	-5,3190	39,8	TMS
^{77}Se	$\frac{1}{2}$	7,58	5,1214	38,2	Me_2Se
^{31}P	$\frac{1}{2}$	100	10,8394	81,0	85 %ige H_3PO_4

*entsprechend einem Magnetfeld von 4,6999 T

Wird ein äußeres Magnetfeld B_0 angelegt, wird die Entartung des magnetischen Moment aufgehoben und es entsteht ein magnetischer Dipol, dessen Energie durch Gleichung 3.1.4 gegeben ist.

$$E = -\gamma \hbar m_l B_0 \quad (\text{Gl. 3.1.4})$$

(E = Energie des magnetischen Dipols; B_0 = magnetische Flussdichte)

Die magnetische Quantenzahl m_l bestimmt also die Energie eines Kernspins im Magnetfeld. Für Übergänge zwischen den Energieniveaus gilt die Auswahlregel $\Delta m_l = \pm 1$. Der Bohr'schen Frequenzbedingung $\Delta E = h\nu = \hbar\omega$ folgend lassen sich nach Gleichung 3.1.5 die Resonanzfrequenz ω , das gyromagnetische Verhältnis γ und das angelegte Magnetfeld miteinander verbinden.

$$\omega = -\gamma B_0 \quad (\text{Gl. 3.1.5})$$

(ω = Kreisfrequenz, speziell Resonanzfrequenz)

Aus Gleichung 3.1.6 ergibt sich dann die Energiedifferenz ΔE zwischen zwei benachbarter Energieniveaus für einen Kern mit Spin $I = \frac{1}{2}$.

$$\Delta E = -\gamma \hbar B_0 \quad (\text{Gl. 3.1.6})$$

(ΔE = Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Energieniveaus)

Der Energieunterschied ΔE ist im Vergleich zu der mittleren Energie der Wärmebewegung sehr klein. Dies führt dazu, daß beide Niveaus nahezu gleich besetzt sind. Aber auch schon dieser geringe Überschuss im energieärmeren Niveau von wenigen ppm

genügt, dass die Energieabsorption gegenüber der Emission überwiegt, was als Signal gemessen werden kann. Gleichzeitig besteht auch eine Proportionalität zwischen Konzentration der Probe und Signalintensität, da die Intensität proportional zum Besetzungsunterschied, also zur Gesamtzahl der Spins in der Probe, ist.

3.2 Parameter der NMR-Spektroskopie

3.2.1 Chemische Verschiebung

Bei einem NMR-Experiment liegen die Atomkerne nicht nackt vor. Sie sind immer mit einer Elektronenhülle umgeben, die wiederum in Kontakt zu anderen Elektronenhüllen anderer Atomkerne steht. Außerdem befindet sich die Substanz normalerweise im gelösten Zustand, wodurch auch das Lösungsmittel einen Einfluss auf den gemessenen Kern hat. Dies bedeutet, dass die Energiedifferenz ΔE nach Gleichung 3.1.6 und die aus ΔE abgeleitete Resonanzfrequenz ν_i durch eine Abschirmungskonstante verändert werden, was Gleichung 3.2.1 verdeutlicht.

$$\Delta E = -\gamma \hbar (1 - \sigma) B_0 \quad \text{bzw.} \quad \nu_i = -\frac{\gamma}{2\pi} (1 - \sigma) B_0 \quad (\text{Gl. 3.2.1})$$

(σ = Abschirmungskonstante)

Der Einfachheit halber wird die chemische Verschiebung δ aus der Frequenzdifferenz $\Delta \nu$ zwischen der gemessenen Frequenz ν eines bestimmten Atomkerns i und der Frequenz $\nu_{\text{Ref.}}$ einer Referenzsubstanz (Standard) ermittelt. Aus Gleichung 3.2.2 wird δ als dimensionslose Größe erhalten. Meistens wird aber noch ppm als „Einheit“ angehängt.

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{Ref.}}}{\nu_{\text{Ref.}}} 10^6 \quad (\text{Gl. 3.2.2})$$

(δ = chemische Verschiebung; ν = experimentell bestimmte Frequenz;

$\nu_{\text{Ref.}}$ = Resonanzfrequenz einer Referenzsubstanz)

Die Abschirmungskonstante σ beinhaltet drei verschiedene Beträge, wie aus Gleichung 3.2.3 ersichtlich wird.^[10]

$$\sigma = \sigma^{dia} + \sigma^{para} + \sigma' \quad (\text{Gl. 3.2.3})$$

(σ^{dia} = diamagnetischer Beitrag; σ^{para} = paramagnetischer Beitrag; σ' = weitere Beiträge)

Befindet sich ein Atom in einem Magnetfeld, induziert dieses Magnetfeld in der kugelförmigen Elektronenwolke einen elektrischen Strom. Dieser wiederum induziert ein Magnetfeld, welches entgegengesetzt zum äußeren ist. Es resultiert die diamagnetische Abschirmungskonstante σ^{dia} , die sich nach Lamb^[11] berechnen lässt. Hierzu ist allerdings noch die Kenntnis der Wellenfunktion des betrachteten Atoms nötig. Eine Vereinfachung wurde später von Flygare^[12] eingeführt, die diesen Nachteil nicht mehr aufweist und in Gleichung 3.2.4 dargestellt ist.

$$\sigma^{dia} = -\frac{\mu_0 e^2}{4\pi 3m_e} \sum \frac{Z_i}{r_{ij}} \quad (\text{Gl. 3.2.4})$$

(μ_0 = magnetische Feldkonstante; e = elektrische Elementarladung;

m_e = Ruhemasse eines Elektrons; Z_i = Ordnungszahl des benachbarten Atoms i ;

r_{ij} = Abstand zwischen betrachtetem Atom j und benachbartem Atom i)

Der paramagnetische Anteil der Abschirmungskonstante σ^{para} wiederum berücksichtigt die Entschirmung, die Elektronen mit Bahnmomenten hervorrufen. Karplus und Pople^[13] haben seinerzeit eine Annäherung erarbeitet, die die qualitative Interpretation von σ^{para} im chemischen Alltag erlaubt. Sie ist in Gleichung 3.2.5 dargestellt.

$$\sigma^{para} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2}{2\pi \Delta E} [r^{-3}] (Q_i + \sum Q_j) \quad (\text{Gl. 3.2.5})$$

(μ_B = Bohr'sches Magneton; ΔE = empirische mittlere Anregungsenergie;

r = Radius eines entsprechend lokalisierten Molekülorbitals;

Q_i, Q_j = Elektronendichte- und Bindungsordnungswerte,

wie man sie aus MO-Berechnungen erhalten kann)

Für Wasserstoff ist der paramagnetische Anteil der Abschirmungskonstante σ^{para} noch sehr klein. Allerdings gewinnt er bei schwereren Kernen eine immer größere Bedeutung.

Der letzte Term aus Gleichung 3.2.3 alle weiteren Einflüsse auf den betrachteten Kern. Zu nennen wären aus der ^1H -NMR-Spektroskopie vor allem Anisotropie- und Ringstromeffekte. Aber auch der Einfluss des gewählten Lösungsmittel fließt in diesen Term mit ein.

3.2.2 Spin-Spin-Kopplung

Das magnetische Moment eines Atomkerns kann nicht nur mit dem äußeren Magnetfeld in Wechselwirkung treten. Auch durch Magnetfelder benachbarter Atomkerne wird es beeinflusst. Dieser Effekt wird als Spin-Spin-Kopplung bezeichnet. Ihre Energie $E_{NN'}$ wird in Gleichung 3.2.6 beschrieben.

$$E_{NN'} = h I_N (D + J) I_{N'} \quad (\text{Gl. 3.2.6})$$

($E_{NN'}$ = Wechselwirkungsenergie; $I_N, I_{N'}$ = Kernspin der Atome N, N' ;

D = direkte Kopplungskonstante; J = indirekte Kopplungskonstante)

Die direkte oder dipolare Kopplungskonstante D kommt durch die direkte Wechselwirkung von magnetischen Dipolen durch den Raum zustande. Da sich aber die Tensor-komponenten von D in isotroper Lösung herausmitteln, ist D nur im Festkörper oder orientierten Proben messbar. Durch die Bindungselektronen wird der Tensor der indirekten oder skalaren Kopplung J vermittelt, welcher in Lösung ausschließlich gemessen werden kann, unabhängig von der angelegten Feldstärke der äußeren Magnetfeldes ist und in Hz angegeben wird.

Gleichung 3.2.7 fasst die Theorie von Ramsay und Purcell^[14] zusammen, nach der es drei Mechanismen gibt, über die die Kopplung von Kernspins durch die Elektronen im Molekül übertragen wird.

$$J = J^{FC} + J^{OD} + J^{DD} \quad (\text{Gl. 3.2.7})$$

(J^{FC} = Fermi-Kontakt-Term; J^{OD} = Orbital-Dipol-Term; J^{DD} = Dipol-Dipol-Term)

Alle drei Terme können unterschiedliche Vorzeichen haben. Den wichtigsten Beitrag liefert allerdings der Fermi-Kontakt-Term J^{FC} , da er den häufig beobachteten Vorzei-

chenwechsel benachbarter Kerne (1J) zu geminalen (2J) oder vicinalen Kopplungen (3J). Das Pauli-Prinzip besagt, dass sich Kern- und Elektronenspin antiparallel ausrichten, da bei s-Orbitalen am Kernort eine endliche Elektronendichte herrscht. Weiterhin besagt die Hund'sche Regel, dass die Spins von Bindungselektronen antiparallel, die Spins beim Übergang zu einem anderen Orbital hingegen parallel ausgerichtet sind. Dies bedeutet, dass sich zwei Kerne im günstigsten Fall über eine Bindung antiparallel ausrichten, über zwei Bindungen hingegen parallel. Das Vorzeichen von J ist so definiert, dass eine Erniedrigung der Wechselwirkungsenergie $E_{NN'}$ durch antiparallele Spins einer positiven Kopplungskonstante entspricht.

Die Wechselwirkung des Kernspins mit dem magnetischen Moment, welches durch die Orbitalbewegungen der Elektronen hervorgerufen wird, berücksichtigt der Orbital-Dipol-Term J^{OD} . Die Wechselwirkung der magnetischen Dipole von Kern und Elektronen ist im Dipol-Dipol-Term J^{DD} enthalten. Beide hier erwähnten Anteile zur Spin-Spin-Kopplung können vor allem dann Bedeutung erlangen, wenn es sich um Systeme mit Mehrfachbindungen oder Kernen höherer Ordnungszahlen handelt.

Im einfachsten Fall lassen sich die Beträge für die Kopplungskonstanten direkt aus dem Spektrum entnehmen. Ist dies möglich, handelt es sich um ein Spektrum erster Ordnung. Dabei liegt ein Zweispinsystem AX vor, welches im Spektrum zwei Resonanzsignalen mit den Frequenzen ν_A und ν_B zeigt. Dies ist schematisch in Abbildung 3.2.1 dargestellt.

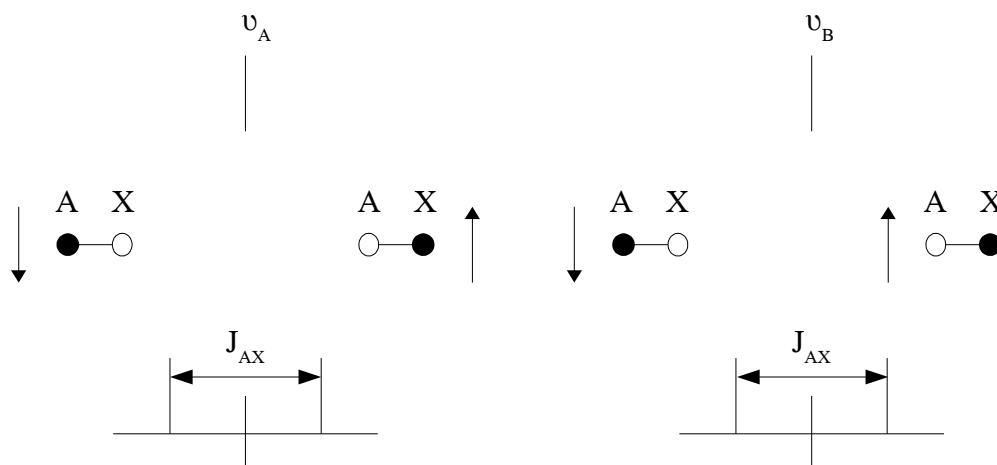


Abbildung 3.2.1 Skizzierung der Feinstruktur eines Zweispinsystems AX
(A, B Resonanzfrequenzen; J_{AX} Kopplungskonstante).

Koppeln zwei Kerne miteinander, erhält man für jeden Kern zwei Signale. Der Grund dafür liegt in der parallelen (\uparrow) oder antiparallelen (\downarrow) Ausrichtung des Spins des koppelnden Kerns zum äußeren Magnetfeld. So verschiebt sich ν_A für den A-Kern zum gleichen Betrag sowohl in die eine als auch in die andere Richtung, da beide Ausrichtungen des Spins statistisch gleich verteilt sind. Der Abstand beider Linien entspricht der Kopplungskonstante J_{AX} . Die Zahl der Signale eines Multipletts, die sogenannte Multiplizität M , lässt sich allgemein nach Gleichung 3.2.8 bestimmen.

$$M = 2nI + 1 \quad (\text{Gl. 3.2.8})$$

(M = Multiplizität; n = Anzahl der äquivalenten Nachbaratome)

Werden ausschließlich Kerne mit einem Spin von $I = \frac{1}{2}$ betrachtet, vereinfacht sich die Gleichung zu $M = n + 1$.

Wenn in einem Kernsystem aus zwei miteinander koppelnden Kernen eines dabei ist, welches mehrere Isotope aufweist, von denen das NMR-aktive relativ selten vorhanden ist, macht man folgende Beobachtung. Der selten vorhandene Kern zeigt ein Spektrum, welches wie erwartet aus einem Dublett besteht. Das Spektrum des zweiten Kerns hingegen zeigt ein Singulett, welches symmetrisch von zwei sogenannten Satelliten, also Signalen mit einer geringen Intensität, umgeben ist. Da die Höhe der Intensität abhängig

von der Anzahl der koppelnden Kerne ist, sind diese Signale entsprechend schwach ausgebildet. Da den meisten Kernen kein Kopplungspartner zur Verfügung steht, erscheint das Hauptsignal als Singulett.

Hat die Verschiebungsdifferenz der koppelnden Kerne in einem Zweispinsystem eine ähnliche Größenordnung wie die Kopplungskonstante, spricht man in einem solchen AB-System von einem Spektrum höherer Ordnung. Deren Auswertung ist schwieriger. Zu erkennen sind sie daran, dass die beiden Resonanzen für einen Kern nicht mehr die gleiche Intensität aufweisen. Dieser „Dacheffekt“ ist in Abbildung 3.2.2 dargestellt.

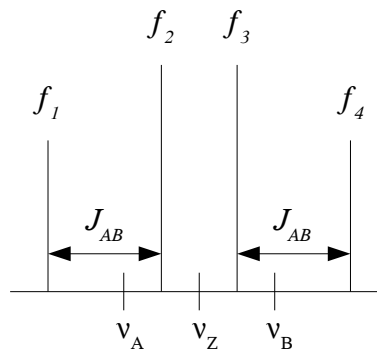


Abbildung 3.2.2 Skizzierung eines AB-Systems

Zur Auswertung eines solchen Spektrums werden die vier Linien des AB-Systems nummeriert (f_1 bis f_4). Wie auch im AX-System ist die Kopplungskonstante gleich den Differenzen der Linien f_1 und f_2 bzw. f_3 und f_4 . Die chemische Verschiebung ist durch den Schwerpunkt der Linien f_1 und f_2 bzw. f_3 und f_4 gegeben. Es ist jedoch einfacher, zuerst die Verschiebungsdifferenz $\Delta\nu = \nu_A - \nu_B$ nach Gleichung 3.2.9 zu bestimmen.

$$\Delta\nu = \sqrt{[(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)]} \quad (\text{Gl. 3.2.9})$$

($\Delta\nu$ = Verschiebungsdifferenz)

Man erkennt, dass $\Delta\nu$ das geometrische Mittel aus den Abständen der beiden äußeren und der beiden inneren Signale darstellt. Nun kann man mit der Frequenz des Zentrums ν_Z unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.2.10 die Verschiebungen ν_A und ν_B bestimmen.

$$\nu_A = \nu_Z + \frac{\Delta \nu}{2} \quad \nu_B = \nu_Z - \frac{\Delta \nu}{2} \quad (\text{Gl. 3.2.10})$$

(ν_A, ν_B = Resonanzfrequenzen der Kerne A und B; ν_Z = Zentrum des AB-Systems)

3.3 2D-Experimente

In der modernen NMR-Spektroskopie werden nicht nur die bekannten eindimensionalen Spektren aufgenommen und ausgewertet sondern auch zweidimensionale. Der auffälligste Unterschied zwischen beiden Messmethoden ist zuerst das erhaltene Spektrum. Während bei den eindimensionalen Spektren die Abszisse der Frequenzachse und die Ordinate der Intensität entspricht, werden in der 2D-NMR-Spektroskopie sowohl auf der Abszisse als auch auf der Ordinate die Frequenzen (F_1, F_2) aufgetragen. Die Intensität der Signale wird in Konturlinien dargestellt. Aber auch das Messverfahren selbst unterscheidet sich von dem der eindimensionalen NMR-Spektroskopie. Während dort die Signale durch eine Fouriertransformation des Ausgangssignals (FID), welches sofort nach dem Auslöseimpuls aufgenommen wird, erhalten werden, werden für die 2D-Spektren kompliziertere Pulsfolgen verwendet. Die so erhaltenen FIDs werden anschließend zweimal einer Fouriertransformation unterzogen, bei denen das auszuwertende Spektrum erhalten wird. So können Kopplungen zwischen einzelnen Kernen sichtbar gemacht werden, die normalerweise unsichtbar geblieben wären.

Als Beispiele sollen kurz die drein in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen Experimente vorgestellt werden.

3.3.1 [$^1\text{H}, ^1\text{H}$]-COSY

Das [$^1\text{H}, ^1\text{H}$]-COSY (COrelated SpectroscopY)-Experiment kommt oft dann zur Anwendung, wenn im 1D-Spektrum überlappende Multipletts oder Teilspektren höherer Ordnung auftreten. Dazu werden auf den beiden Frequenzachsen die chemischen Verschiebungen der ^1H -Resonanzen aufgetragen. Kreuzpeaks zeigen dann an, welche Kerne skalar, also über Bindungen, miteinander koppeln.

3.3.2 [^1H , ^{13}C]-HSQC

Das [^1H , ^{13}C]-HSQC (Heteronuclear Single Quantum Coherence)-Experiment liefert Informationen darüber, welches Proton an welchem Kohlenstoff-Atom direkt gebunden ist. Dazu wird im Spektrum auf der F1-Achse die Verschiebung der ^{13}C -Atome aufgetragen und auf der F2-Achse die ^1H -Verschiebung. Die Kreuzpeaks zeigen die Kopplung der direkt gebundenen Atome an.

3.3.3 [^1H , ^{13}C]-HMBC

Das [^1H , ^{13}C]-HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)-Experiment macht Korrelationen über mehrere Bindung zwischen ^1H - und ^{13}C -Kernen sichtbar. Beobachtet werden dabei im Allgemeinen ^2J - und ^3J -C,H-Kopplungen. Die Auftragung an den Achsen erfolgt wie beim [^1H , ^{13}C]-HSQC-Spektrum. Aber nun werden Nachbarkeitsbeziehungen zwischen den Kernen sichtbar. Eine direkte Kopplung kann nicht beobachtet werden. Wie groß die Kopplung zwischen den Kernen ist, kann man an der Intensität der Kreuzpeaks abschätzen. Allgemein ist das HMBC-Experiment eins der empfindlichsten Verfahren zur Aufdeckung von Weitbereichskorrelationen.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Unterschiede zwischen Trimethylsilyl- und Phenyltrimethylsilyl-Gruppen

Da die meisten der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen und dargestellten sowie untersuchten Produkte als gemeinsames Merkmal den sterisch anspruchsvollen Phenyltrimethylsilyl-Rest tragen, soll an dieser Stelle auf einige Eigenschaften dieser Silylgruppe eingegangen werden. Dazu werden Vergleiche zur häufig Verwendung findenden Trimethylsilyl-Gruppe angestellt.

Während die Trimethylsilyl-Gruppe als mehr oder weniger kugelförmig beziehungsweise kegelförmig anzusehen ist, ist diese Symmetrie durch das Vorhandensein der Phenylgruppe gestört. Da der Phenylring planar ist, wird das Siliziumatom sterisch gesehen weniger abgeschirmt. Für kleine Moleküle ist somit der Zugang zum Siliziumatom erleichtert. Somit sollten Substrate, die die Trimethylsilyl-Gruppe tragen, bezüglich Reaktionen am Silizium stabiler sein als die analogen Verbindungen mit Phenyltrimethylsilyl-Gruppe.

Es hatte sich jedoch schon früh herausgestellt, dass Silylether mit Phenylgruppen am Silizium etwas stabiler gegen säurekatalysierte Hydrolyse waren als Silylether mit drei Methylgruppen.^[15] Trotzdem zeigte sich hierbei, dass Silylether mit drei Methylgruppen mehr als doppelt so stabil waren wie Silylether mit zwei Methylgruppen und einer Phenylgruppe am Silizium-Atom. Trotzdem konnten durch Phenyltrimethylsilyl-Gruppen geschützte Saccharide leichter durch chromatographische Methoden gereinigt und charakterisiert werden.^[16] In der Folge wurde daher die Phenyltrimethylsilyl-Gruppe von einigen Autoren als sperriger angesehen als die Trimethylsilyl-Gruppe.^[17]

Dabei ist die Frage, was Sperrigkeit ist, nicht leicht zu beantworten. Die makroskopische Welt gibt klare Vorgaben dafür, was größer oder kleiner ist, indem die einzelnen Volumen gemessen und hinterher verglichen werden. Aber auch schon hier gibt es die

ersten Einschränkungen, sobald auch elektrische Ladungen oder Magnetfelder an den betrachteten Systemen beteiligt sind, da sie nicht visuell zu erkennen sind, sich aber trotzdem gegenseitig beeinflussen können. Im Größenbereich von einzelnen Molekülen oder Molekülbausteinen treten diese Effekte um ein Vielfaches verstärkt in den Vordergrund und sind häufig die ausschlaggebenden Faktoren, ob ein Molekül reaktiver ist als ein anderes.^[18]

Der unterschiedliche Raumbedarf der beiden Gruppen ist nicht allein ausschlaggebend für die gefundenen Ergebnisse. Schaut man sich die elektronische Struktur der beiden Gruppen an, können sie zum Beispiel Kohlenstoff-Radikale in β -Position auf ganz unterschiedliche Weise stabilisieren. Untersucht wurde dieses Verhalten von Hwu et al. bei der Reaktion von Allylsilanen mit Ketonen in Anwesenheit von MnO_2 und katalytischen Mengen Essigsäure (vgl. Abbildung 4.1.1).^[19]

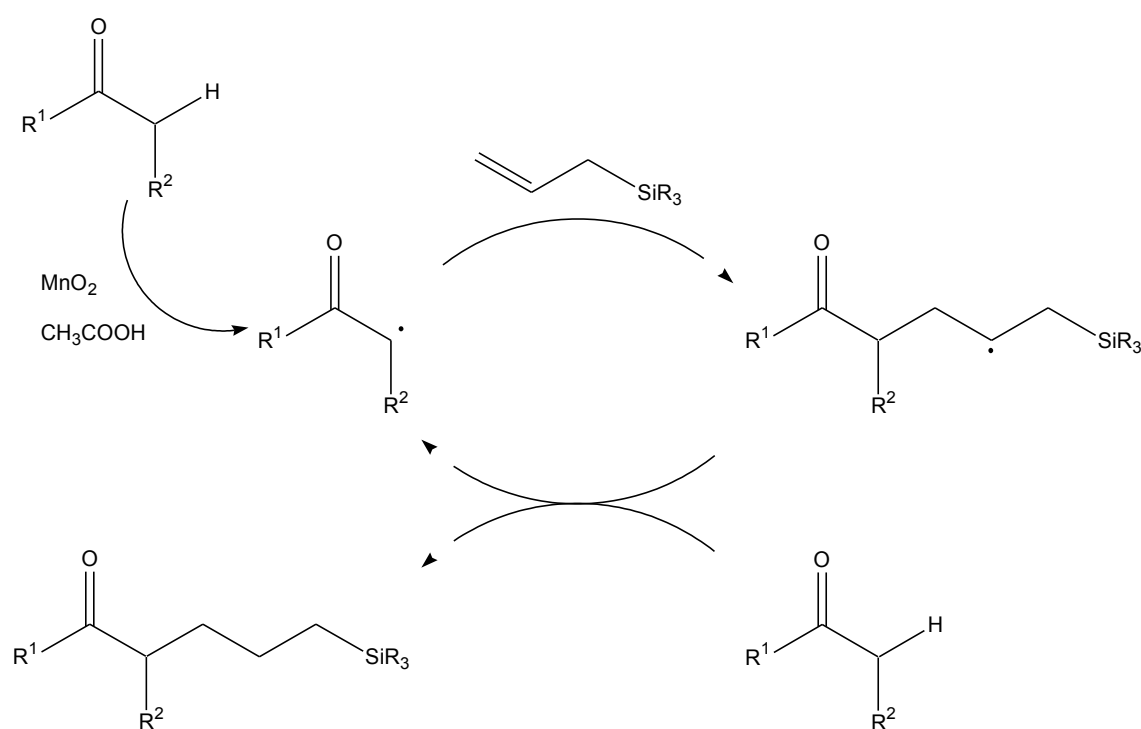


Abbildung 4.1.1: Reaktion von Allylsilanen mit Ketonen in Anwesenheit von MnO_2 und katalytischen Mengen Essigsäure nach Hwu^[19]

Die Ausbeute an Additionsprodukt wurde in Verbindung gesetzt mit der Stabilisierung der radikalen Zwischenstufe durch die unterschiedlichen Silylgruppen. Da die Ausbeute bei Verwendung der Phenyldimethyl-Gruppe geringer war als bei der Trimethylsilyl-Gruppe als Rest, wurde angenommen, dass die radikale Zwischenstufe besser stabilisiert wird. Als Gründe wurden höhere räumliche Abschirmung unter Verwendung eines Phenylrestes und elektronische Stabilisierung genannt. So sollte eine Silylgruppe ein an β -Position stehendes Kohlenstoffradikal durch σ - π -Hyperkonjugation, p-d-Homokonjugation oder beides stabilisieren können. Das Vorhandensein einer Phenylgruppe mache außerdem eine p-d-p-Homokonjugation aus den senkrecht stehenden p-Orbitalen des Phenylringes möglich, woraus eine weitere Stabilisierung folge (vgl. Abbildung 4.1.2).

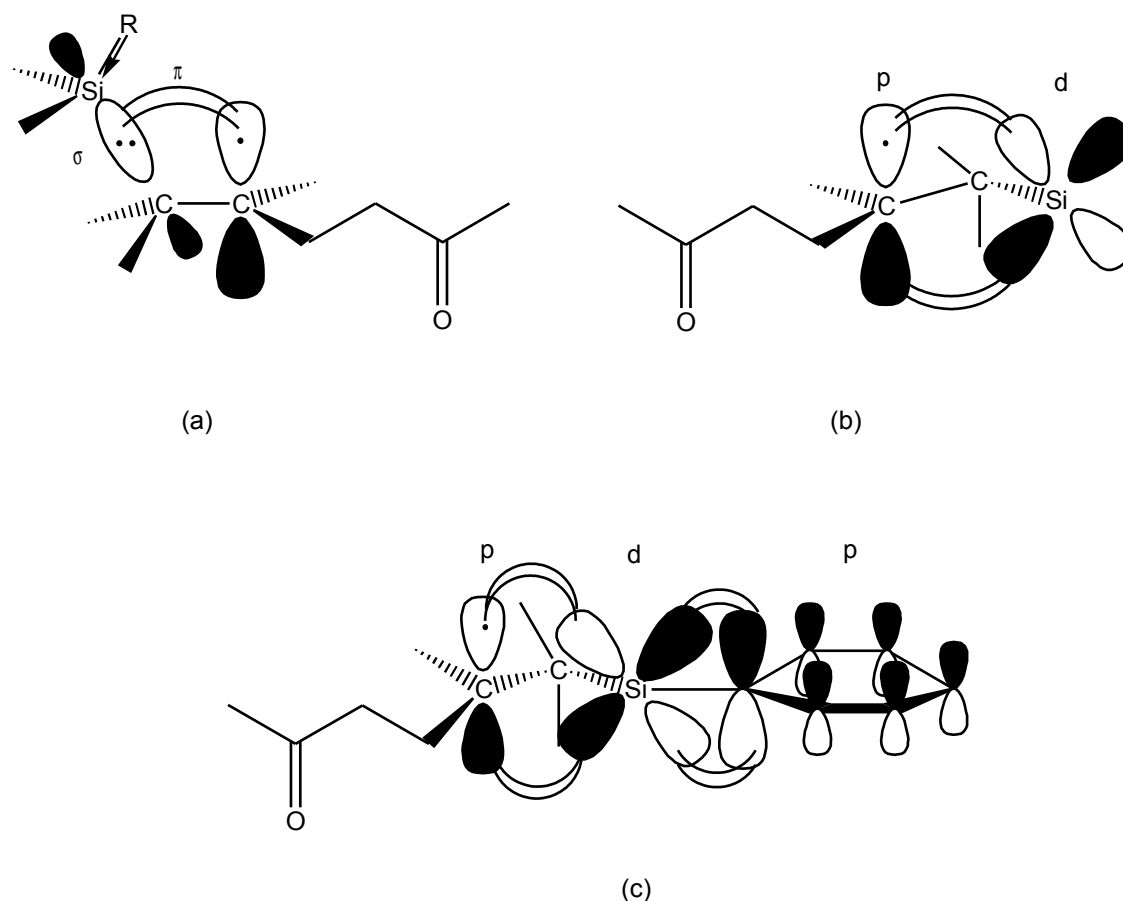


Abbildung 4.1.2: Stabilisierung von Kohlenstoffradikalen an β -Position durch Silylgruppen mittels σ - π -Hyperkonjugation (a), p-d-Homokonjugation (b) und p-d-p-Homokonjugation (c)

Die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse bei Trimethylsilyl- und Phenyldimethylsilyl-Gruppen sind letztendlich auch eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten bei der säure- oder basenkatalysierten Hydrolyse von Silylethern.

Ein weiteres Beispiel für das unterschiedliche Verhalten der beiden Silylreste ist der Einsatz bei der Stabilisierung von Titanocen-Komplexen mit elementarem Stickstoff und Kohlenmonoxid.

So konnten Chirik et al. zum ersten Mal einen monomeren Titanocen-Komplex mit einem N_2 - oder CO-Liganden isolieren (vgl. Abbildung 4.1.3).^[20]

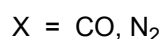
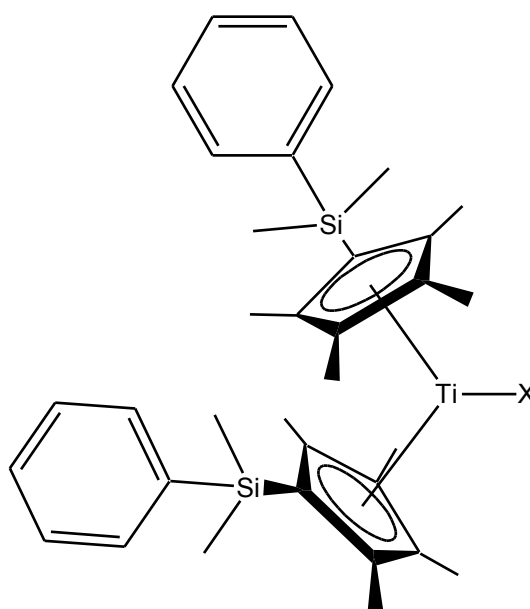


Abbildung 4.1.3: Titanocen-Komplex mit einem Molekül CO oder N_2 nach Chirik^[20]

Dass bis dato kein analoger Komplex mit Trimethylsilyl-Gruppen isoliert werden konnte, wird darauf zurückgeführt, dass die Phenyldimethylsilyl-Gruppe sowohl elektronenziehenderen Charakter hat als auch sterisch etwas anspruchsvoller sei.

Von West et al.^[21] hingegen wird berichtet, dass die Bestrahlung von Bis(phenyldimethylsilyl)-dimethylsilan mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge 254 nm zur Bildung von Dimethylsilylen führt (vgl. Abbildung 4.1.4).

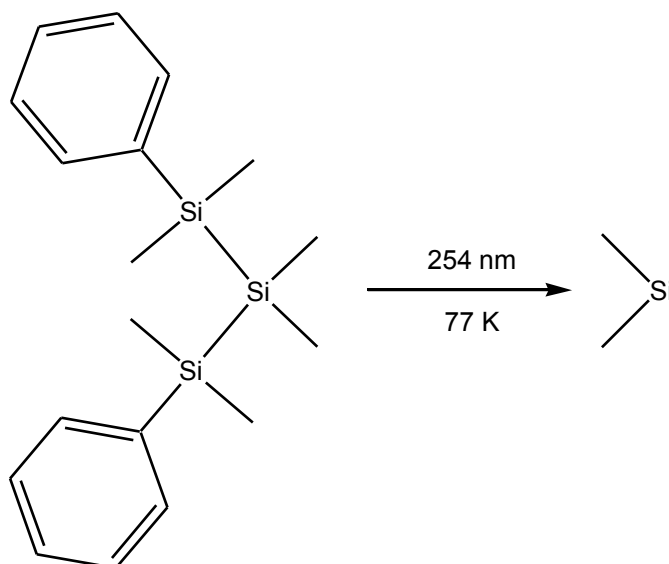


Abbildung 4.1.4: Darstellung von SiMe_2 nach West^[21] unter Verwendung von Bis(phenyldimethylsilyl)-dimethylsilan

Die analoge Reaktion mit Octamethyl-trisilapropen wurde ebenfalls von West et al.^[22] durchgeführt. Auch in diesem Fall war die Bildung von Dimethylsilylen zu beobachten (vgl. Abbildung 4.1.5).

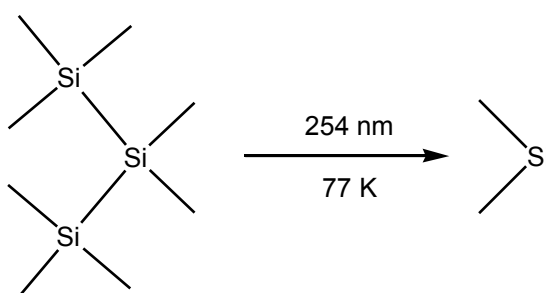


Abbildung 4.1.5: Darstellung von SiMe_2 nach West^[22] unter Verwendung von Octamethyl-trisilapropen

Somit kann davon ausgegangen werden, dass unter den gewählten Bedingungen keine der beiden Substanzen signifikant stabiler als die andere ist, da dann die Triebkraft der

Reaktion die Bildung von Dimethylsilylen eine etwaige Stabilisierung der einen oder anderen Substanz überwiegt und sie so nicht mehr feststellbar ist.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Silylgruppen ist die Fähigkeit, das Wachsen von Kristallen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, zu beeinflussen. Zwar gibt es Beispiele, in denen beide analoge Systeme gute Kristalle^{[23], [24]} ergeben. Aber Wiberg et al.^[25] berichten, dass es ihnen ausschließlich durch die Verwendung von Phenyldimethylsilyl-Gruppen gelungen ist, die Struktur eines Silaethen-Aminadduktes zu bestimmen (vgl. Abbildung 4.1.6).

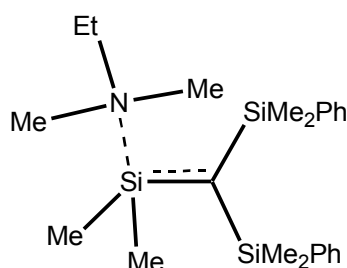


Abbildung 4.1.6: Silaethen-Aminaddukt nach Wiberg^[25]

Ob der Grund für dieses Verhalten in der unterschiedlichen Form der Silylgruppen oder dem veränderten elektronischen Verhalten begründet ist, ist bis jetzt nicht aufgeklärt worden.

Die Trimethylsilyl-Gruppe kann auch destabilisierende Wirkungen haben. Die Darstellung des Disulfids (vgl. Abbildung 4.1.7) ist durch den hohen Raumbedarf der Trimethylsilyl-Gruppe schwierig, wodurch die Substanz selber instabil ist. Nur bei tiefen Temperaturen ist der spontane Zerfall kinetisch gehemmt.^[26]

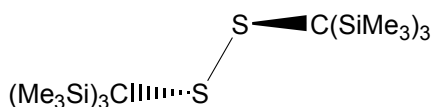


Abbildung 4.1.7: Das Disulfid $[(\text{SiMe}_3)_3\text{C}]_2\text{S}_2$

Der Abstand der beiden Schwefelatome ist mit 211,0 pm ungewöhnlich groß. Bei Disulfiden wie dem $(\text{Ph}_3\text{C})_2\text{S}_2$ beträgt er nur 201,2 pm. Die für Dialkyldisulfide ungewöhnli-

che trans-Konformation, in der es im Festkörper ausschließlich vorliegt, ist auf den hohen sterischen Anspruch der Trimethylsilyl-Gruppen zurückzuführen. Sie führt zu einer abstoßenden Überlappung der besetzten p-Orbitale der beiden Schwefel-Atome.

Auch sein schwereres Homologes $[(\text{SiMe}_3)_3\text{C}]_2\text{Se}_2$ weist eine trans-Konformation auf. Durch den hohen Raumbedarf der Silylgruppen ist der Se-Se-Abstand mit 238,8 pm um etwa 6 pm größer als bei vergleichbaren Dialkyldiseleniden. Die daraus resultierende Aktivierung beziehungsweise thermodynamische Destabilisierung der Se-Se-Bindung ist auch der Grund dafür, dass dieses Diselenid das bisher einzige ist, welches quantitativ mit elementarem Iod zum Iodsulfan umgesetzt werden kann.^[6]

4.2 Kristallstruktur des Thiols 1

Obwohl man annehmen kann, dass Versuche, die schon seit 1987 bekannte Verbindung Tris-(phenyldimethylsilyl)methyl-thiol durch eine Kristallstruktur zu charakterisieren, schon unternommen worden sind, sind offenbar nie geeignete Einkristalle isoliert worden. Auch bei meinen Experimenten ist das Thiol bei der Herstellung anscheinend immer kristallin ausgefallen, da sich bei draufscheinendem Licht typische Reflexe zeigten. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle waren bei diesen allerdings nicht zu finden. Auch das gezielte Züchten aus Dichlormethan mit verschiedenen unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Acetonitril war nicht erfolgreich.

Bei dem Versuch, die Kristallstruktur des Thiophosphaalkens **24a** zu bestimmen, wurde eine Lösung aus Dichlormethan der dem ^{31}P -NMR-Spektrum nach sauberen Substanz mit Acetonitril überschichtet. Nach etwa einer Woche hatten sich farblose Kristalle gebildet. Diese waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und konnten gemessen werden. Die Strukturbestimmung ergab, dass es sich bei den Kristallen um das reine Thiol handelte (vgl. Abbildung 4.2.1).

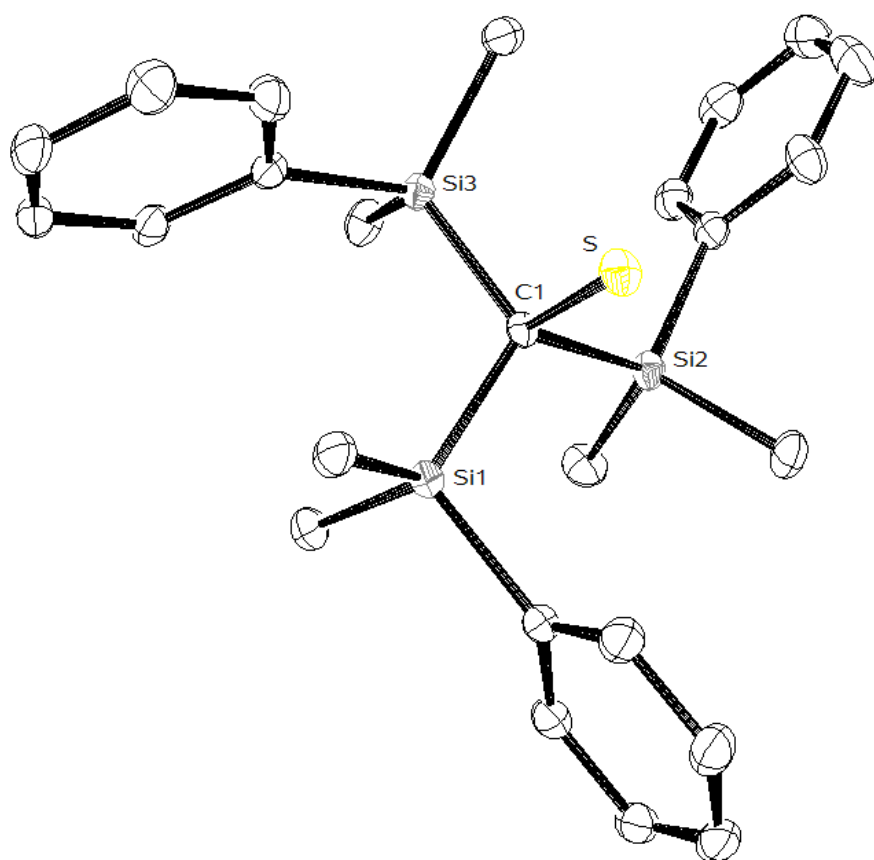


Abbildung 4.2.1: Festkörperstruktur von **1**. Der Thiolwasserstoff ist nicht mit abgebildet.

Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt pro Zelle vier Formeleinheiten. Der zentrale Kohlenstoff C1 weist eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung auf. Die Si-C-Si-Winkel sind zwischen $112,7$ und $114,21^\circ$ etwas aufgeweitet, während die Se-C-Si-Winkel mit Werten zwischen $103,0$ und $107,6^\circ$ kleiner sind als der ideale Tetraederwinkel. Mit $1,8589(13)$ Å ist der Abstand zwischen C(1) und S etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff ($0,77$ Å) und Schwefel ($1,04$ Å) mit $1,81$ Å.^[27] Der Abstand zwischen Schwefel und dem Thiolwasserstoff beträgt $1,33(2)$ Å, und der C(1)-S-H(1)-Winkel beträgt $107,2(7)^\circ$.

4.3 Darstellung und Struktur des Selenols 5

Da das im Rahmen dieser Arbeit Verwendung benötigte Selenol noch nicht literaturbekannt war, wurde es analog dem von C. Wismach für Tris(trimethylsilyl)methyl-selenol entwickelten Verfahren aus dem Triselenid dargestellt (vgl. Abbildung 4.3.1).

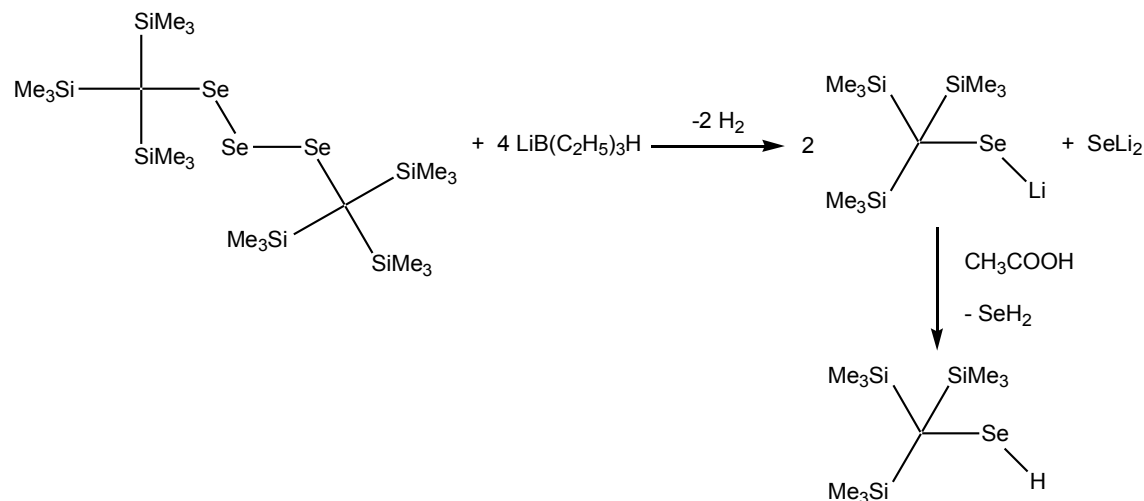


Abbildung 4.3.1: Darstellung eines Selenols nach C. Wismach^[6]

Die klassische Darstellung von Selenolen wie zum Beispiel Selenophenol verläuft über die Umsetzung einer Grignard-Verbindung mit elementarem Selen und anschließender Protonierung mit wässriger HCl.^[6]

Das erhaltene Produkt ist ein weißer luftempfindlicher Feststoff, der unter Schutzatmosphäre über Wochen unzersetzt bei Raumtemperatur gelagert werden kann. Eine manchmal bei der Herstellung auftretende Gelbfärbung ist auf das Vorhandensein von Selenketten-haltigen Verbindungen aus Oxidation zurückzuführen.

Im Protonen-entkoppelten ⁷⁷Se-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Selenatoms bei einer Verschiebung von $\delta = -3,7$ ppm. Dem Selenol-Proton kann eine Resonanz bei $\delta = -0,24$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum (Lösungsmittel: C₆D₆) zugeordnet werden. Aus den erhaltenen Werten für die Selen-Satelliten kann eine ¹J_{H,Se}-Kopplung von 28,7 Hz bestimmt werden.

Im IR-Spektrum erscheint bei 2300 cm^{-1} ein schwaches Signal, das der Se-H-Vibrations-schwingung entspricht. Entsprechend wird im Raman-Spektrum für diese Schwingung ein starkes Signal bei 2300 cm^{-1} beobachtet. Beide Werte stimmen gut mit in der Literatur^[28] bekannten Werten für Methylselenol überein, welches für diese Schwingung ein Signal bei 2330 cm^{-1} aufweist.

Aus der zur Messung der NMR-Spektren verwendeten Lösung werden nach etwa zwei Wochen durch langsames Eindampfen zur Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle erhalten (vgl. Abbildung 4.3.2).

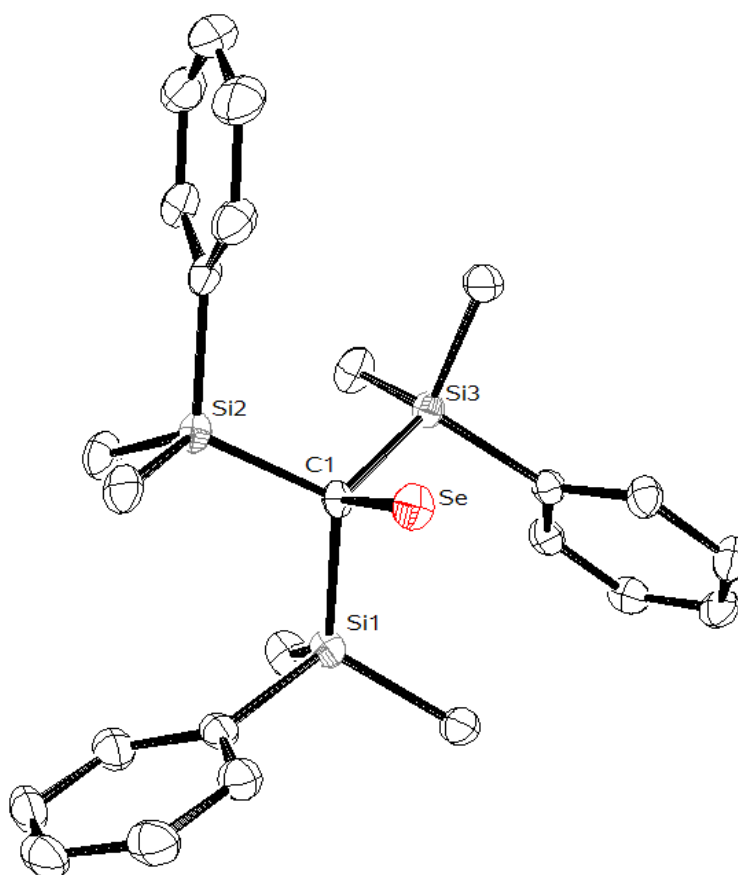


Abbildung 4.3.2: Festkörperstruktur von Tris-(phenyldimethylsilyl)methyl-selenol (5)

Die Zielverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt pro Zelle vier Formeleinheiten. Der zentrale Kohlenstoff C1 weist eine leicht verzerrte tetraedrische Umgebung auf. Die Si-C-Si-Winkel sind zwischen $113,4$ und $114,1^\circ$ etwas aufgeweitet, während die Se-C-Si-Winkel mit Werten zwischen $102,5$ und $106,8^\circ$ kleiner sind als der ideale Tetraederwinkel. Der C-Se-Bindungsabstand beträgt $2,0138(16)$ Å. Er ist damit etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff ($0,77$ Å) und Selen ($1,17$ Å) mit $1,94$ Å.^[27] Die Verbindungen **4** und **5** sind isomorph zueinander, kristallisieren beide in der selben Raumgruppe und haben fast identische Zelldimensionen und Zellvolumina. Dadurch kann aus den Daten für das Thiol die Position des Selenolwasserstoffes berechnet werden.

Bis dahin waren in der Literatur nur zwei Kristallstrukturen von Selenolen bekannt. Während 2,4,6-Tris(trifluoromethyl)-phenylselenol von Roesky^[1] durch die stark elektronegativen CF_3 -Gruppen stabilisiert wird, ist 2-Pyridiniummethyl-selenol-bromid von Akabori^[2] ein Salz (vgl. Abbildung 4.3.3).

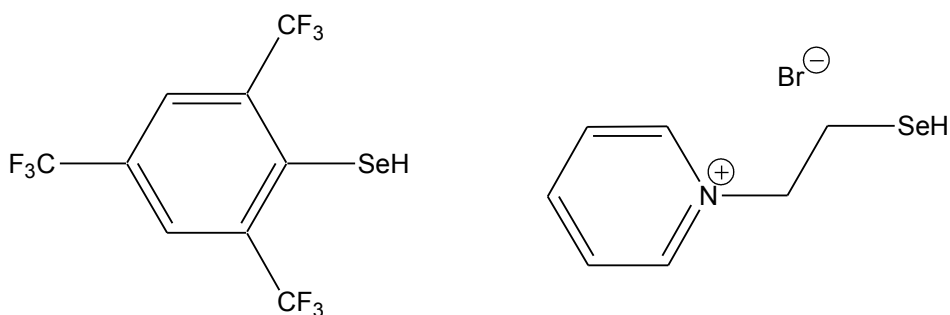


Abbildung 4.3.3: Die beiden bisher einzigen kristallographisch charakterisierten Selenole nach Roesky^[1] (links) und Akabori^[2] (rechts)

Mit dem in dieser Arbeit dargestellten und kristallisierten Selenol ist erstmals die Struktur eines in sich aus unpolaren Gruppen aufgebauten Selenols aufgeklärt worden.

4.3.1 Vergleich chemischer Verschiebungen einiger Phenyltrimethylsilylverbindungen

Zur besseren Übersicht sollen an dieser Stelle die wichtigsten chemischen Verschiebungen sowohl vom reinen Trisylmethan, dem Thiol und dem Selenol tabellarisch zusammengefasst werden. Als zusätzliche Referenz wird dabei zusätzlich noch das von

Klapötke et al.^[24] dargestellte Triselenid Bis-(phenyldimethylsilyl)methyl-triselenid betrachtet, um einen besseren Einblick in den Einfluss der jeweiligen Substituenten am zentralen Kohlenstoffatom auf die chemischen Verschiebungen zu erhalten. Die dazu betrachteten Kerne sind in Abbildung 4.3.4 hervorgehoben.

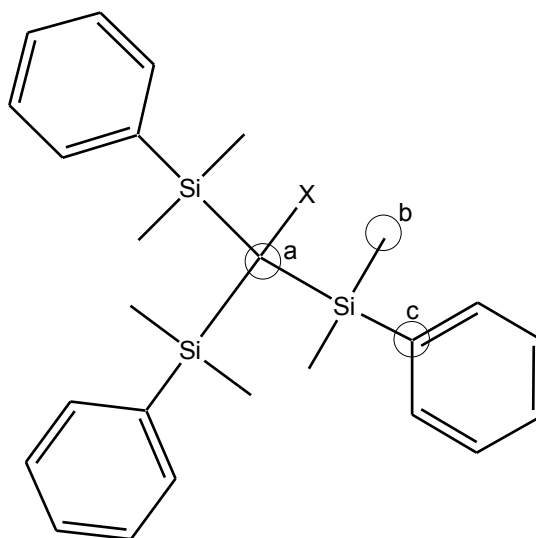


Abbildung 4.3.4: Übersicht über die im NMR betrachteten Kerne ($a = C_{\text{quart}}$; $b = CH_3$; $c = C_{\text{quart/Phenyl}}$)

$X = H, SH, SeH, Se_3Tpsi$

Der Einfachheit halber werden nur die Kerne betrachtet, die direkt an Silizium gebunden sind, da sich der Effekt der unterschiedlichen Substitutionen mit zunehmendem Abstand abschwächt. Die Protonen der Phenylgruppen können durch die höhere Ordnung der Spektren an diesen Stellen nicht genau genug lokalisiert werden, so dass der dadurch auftretende Messfehler größer wäre als der Unterschied in den chemischen Verschiebungen.

Tabelle 4.3.1: 1H - und ^{13}C -Verschiebungen einiger Phenyldimethylsilylderivate (Lösungsmittel: C_6D_6)

		X =			
		H	SH	SeH	Se ₃ Tpsi ^[24]
a (<u>C</u> Si ₃)	1H	0,53 ppm	-	-	-
	^{13}C	0,56 ppm	6,39 ppm	4,4 ppm	19,9 ppm
b (Si <u>CH</u> ₃)	1H	0,25 ppm	0,21 ppm	0,23 ppm	0,37 ppm
	^{13}C	1,82 ppm	-0,36 ppm	0,5 ppm	2,1 ppm
c (Si <u>C</u> _{ipso})	^{13}C	142,1 ppm	139,8 ppm	139,9 ppm	139,5 ppm

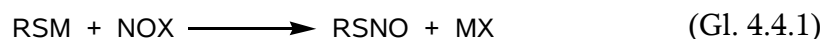
Es zeigt sich, dass die unterschiedlichen Reste erwartungsgemäß den höchsten Einfluss auf die chemischen Verschiebungen am zentralen quartären Kohlenstoffatom aufweisen. Aufgrund der etwas höheren Elektronegativität des Schwefels ist weiterhin der zentrale quartäre Kohlenstoff (a in Abbildung 4.3.4) beim Thiol etwas weiter im tiefen Feld als beim Selenol, während beim Triselenid dieser Effekt noch stärker ist.

4.4 S-Nitrosothiole und Se-Nitrososelenole: Darstellung, Stabilität, Reaktivität

4.4.1 S-Nitrosothiole

Darstellung

In schwefelhaltigen Verbindungen ist das Schwefelatom sensitiv gegenüber elektrophilen Angriffen, sofern es mindestens ein freies Elektronenpaar besitzt. Beispielsweise lassen sich Thiole zu S-Nitrosothiolen nitrosieren, wobei als Nitrosierungsreagenzien alle Verbindungen eingesetzt werden können, die formal NO^+ beinhalten. Verwendung hierfür finden können Alkylnitrite, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure, N_2O_4 , N_2O_3 oder auch Natriumnitrit.^{[29], [30]} Die Reaktion verläuft dabei nach Gleichung 4.4.1.



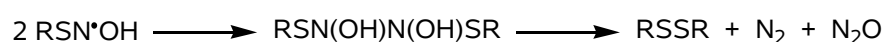
Verglichen mit der verwandten Reaktion, bei der Alkohole mittels Nitrosierung zu Alkylnitriten umgesetzt werden, liegt in diesem Fall das Gleichgewicht der Reaktion fast vollständig auf der Seite der Produkte. So konnte Hart^[31] das S-Nitrosoglutathion durch Umsetzung des Thiols bei 0°C in wässriger Lösung mit Natriumnitrit erfolgreich darstellen und isolieren.

Während molekulares NO nicht mit Thiolen zu den entsprechenden S-Nitrosothiolen reagiert, genügen schon Spuren von elementarem Sauerstoff, damit N_2O_3 ^[30] oder N_2O_4 ^[29] gebildet werden, welche als Nitrosierungsmittel bekannt sind. Unter physiologischen Bedingungen werden bei dem System NO/O_2 allerdings nicht die allgemein erwarteten Verbindungen N_2O_3 , N_2O_4 , NO^+ oder OONO^- gebildet. Untersuchungen von Wink et al.

haben ergeben, dass hier eine bisher noch nicht weiter charakterisierte Spezies NO_x gebildet wird, welche sowohl oxidierend als auch nitrosierend wirkt.^[32]

Die Umsetzung verschiedener Thiole wie n -Butyl-, i -Butyl- oder Ph-SH mit N_2O_4 , welches eventuell im Gleichgewicht mit NO^+ und NO_3^- stehen soll^[33], liefert laut Oae et al.^{[34], [35]} die Thionitrite, wobei NO^+ den Thiol-Schwefel elektrophil angreifen kann. Die erhaltenen Produkte hatten bei -2°C Halbwertszeiten von zwei Sekunden bis 350 Minuten, welche in höherer Konzentration niedriger waren. Als Zerfallsprodukte wurden NO und die entsprechenden Disulfide gefunden. Häufig reagiert N_2O_4 so, als sei das Oxid in „Nitrosylnitrat“ dissoziiert. Dieses Verhalten trifft offenbar in Medien hoher Dissoziationskonstante wie beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure oder Nitromethan auf. Allerdings neigt reines N_2O_4 nicht zur heterolytischen Spaltung, und die Leitfähigkeit bei 0°C ist mit $1,3 \cdot 10^{-13} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ klein.^[36] Mit Wasser reagiert es zu Salpetersäure und Salpetriger Säure. Es wird weiterhin festgestellt, dass bei der Umsetzung der Thiole (Phenyl-, Benzyl-) mit äquimolaren Mengen N_2O_4 die höchsten Ausbeuten erzielt werden können. Ein Überschuss von N_2O_4 führte zu einer Abnahme der Ausbeuten. Dieses Phänomen kann bei der Verwendung von i -BuSH allerdings nicht beobachtet werden. Problematisch ist hingegen die Entstehung von salpetriger Säure, die den Zerfall in die Disulfide beschleunigt.^{[35], [37]}

Bei der Reaktion von NO in einer basischen Lösung mit Thiolen bei strikter Abwesenheit von elementarem Sauerstoff wird als Endprodukt das Disulfid erhalten. Laut Waters^[38] unterscheidet sich der hierfür verantwortliche Mechanismus von der konventionellen elektrophilen Nitrosierung von Thiolaten mit molekularem NO.



Die bei der Reaktion intermediär entstandenen freien Radikale wurden mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen.

Zerfall von Thionitriten

Der Zerfall von S-Nitrosothiolen erfolgt in der Regel durch Zufuhr von thermischer Energie oder durch photochemische Anregung. Der dadurch initiierte Zerfall ist homolytisch und hat als Endprodukte das Disulfid und NO. Bei einigen Vertretern erfolgt die homolytische Spaltung aber auch schon bei Dunkelheit und in der Kälte.

In der Arbeit von Singh et al.^[39] wird der photochemisch induzierte Zerfall untersucht. Den ersten Schritt gibt Gleichung 4.4.2 an.

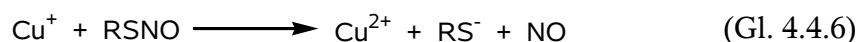
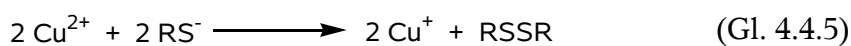


In der Folge können die entstandenen Thiylradikale entweder durch Rekombination (Gleichung 4.4.3) oder mit einem weiteren Molekül S-Nitrosothiol (Gleichung 4.4.4) zu den stabilen Disulfiden reagieren.



Dabei erfolgt der Nachweis der Thiylradikale durch den Einsatz von ESR-Spektroskopie.^[39]

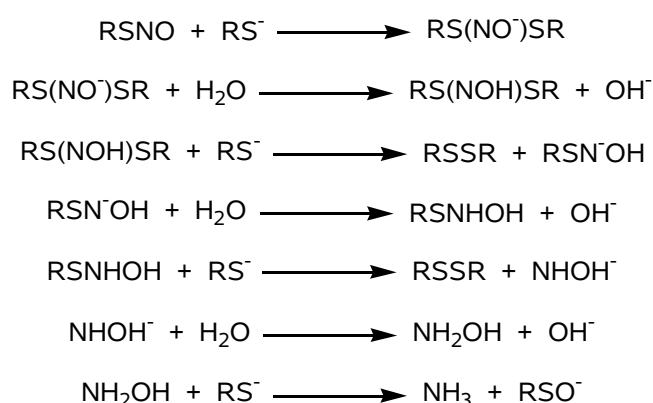
Des weiteren kann der Zerfall auch durch Spuren von Cu^{2+} katalysiert werden, wie kinetische Untersuchungen gezeigt haben.^{[40], [41]} Der für diese Reaktion postulierte Mechanismus besteht aus zwei Schritten. Im ersten wird das Cu^{2+} -Ion durch ein Thiolat-Ion zu Cu^+ reduziert, und das Disulfid entsteht (vgl. Gleichung 4.4.5). Im folgenden Schritt wird das Cu^+ -Ion durch das Thionitrit wieder zu Cu^{2+} oxidiert, wobei das Thiolat-Ion und molekulares NO entstehen (Gleichung 4.4.6).



Weiterhin wird gezeigt, dass auch an Proteine oder Peptide gebundenes Cu^{2+} von Thiolaten zum Cu^+ reduziert werden kann. Der postulierte Mechanismus kann allerdings nicht untermauert werden, da in einer ESR-spektroskopischen Untersuchung der durch

Cu^{2+} katalysierten Zersetzung von S-Nitroso-N-acetyl-D,L-penicillamin (SNAP) keine Änderung im ESR-Spektrum von Cu^{2+} zu beobachten ist.

Eine hohe Konzentration von Thiol erhöht zusätzlich den Zerfall von S-Nitrosothiolen. Bei dieser Reaktion werden ebenfalls Disulfide gebildet.^{[39], [42], [43]} Als zweites Produkt wird hierbei allerdings nicht NO sondern Ammoniak erhalten.^[44] Der dafür verantwortliche postulierte Mechanismus nimmt das Thiolat-Ion als reaktive Spezies an, welche mit dem Thionitrit reagiert und im folgenden gezeigt wird:



Aufgrund der Reversibilität der RSNO-Synthese wird das Thiolat gebildet, welches normalerweise in geringer Konzentration neben dem Thionitrit vorliegt.^[45]

Stabilität von Thionitriten

Verglichen mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen ist die S-N-Bindung schwächer als die O-N-Bindung und unterliegt stärker einer homolytischen Spaltung.^[29] Der Grund hierfür ist einerseits auf eine geringere Elektronegativitätsdifferenz zwischen Schwefel und Stickstoff zurückzuführen, wodurch der polare Anteil der Bindung verringert wird. Außerdem sorgt der größere Atomradius von Schwefel in der Regel für geringere Bindungsenergien als mit den entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Durch die geringere Ionisierungsenergie von Schwefel wird zusätzlich noch die Bildung von Radikalen begünstigt.

Stabile Thionitrite werden dann erhalten, wenn das am Schwefel gebundene Sauerstoffatom sterisch anspruchsvolle Substituenten trug. Dies ist der Fall beim ^tButyl-^[46], Tri-

phenyl-thionitrit^{[47], [48]} oder SNAP. Thionitrite sind tief gefärbt und können rot, grün oder gelb sein. Das bei der Reaktion von N_2O_3 oder N_2O_4 mit Triphenylmethylthiol entstandene S-Nitrosothiol ist bei durchscheinendem Licht dunkelgrün und bei drauffallendem Licht dunkelrot.^[49] Es handelt sich bei dieser Verbindung um eines der wenigen stabilen Thionitrite, dessen Struktur durch röntgenkristallographische Methoden bestätigt ist.^[47]

Das besonders stabile SNAP wurde von Ravichandran et al.^[50] dargestellt und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Es kann für über neun Monate unzersetzt aufbewahrt werden. Da das primäre Amin S-Nitrosopenicillamin (SPEN) nicht isolierbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Acylgruppe am Stickstoff von SNAP essenziell ist.

Durch die Umsetzung von TrmSH (Abbildung 4.4.1) mit $^t\text{Butylnitrit}$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur konnten Goto et al.^[51] ein weiteres stabiles S-Nitrosothiol erhalten, welches durch Einkristallanalyse charakterisiert wurde.

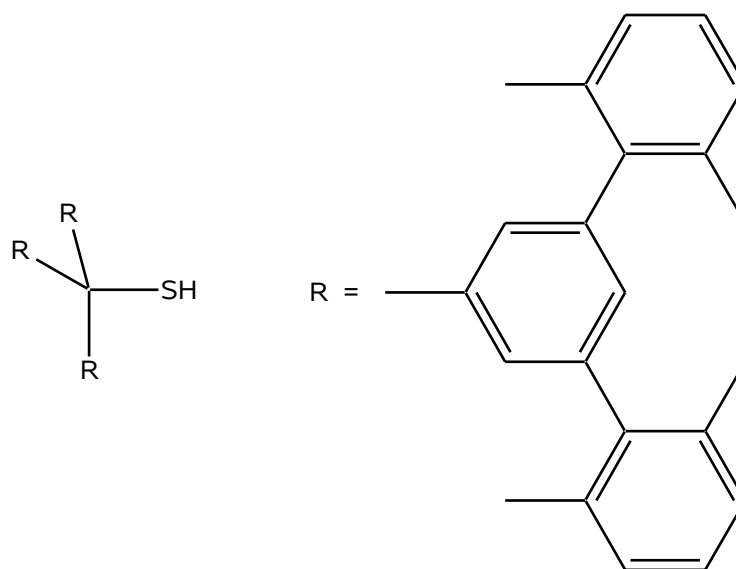


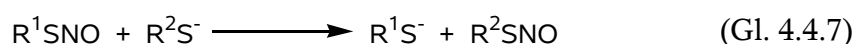
Abbildung 4.4.1: Sterisch anspruchsvolles Thiol nach Goto et al.^[51]

Unbeständiger ist dagegen das Nitrosothiol des Cysteins. So ist das isolierte Hauptprodukt nach der Aufreinigung durch Homolyse entstandenes Cystin.^[52]

Reaktivität

Da die S-N-Bindung stärker zu homolytischer Spaltung neigt als die O-N-Bindung, gehen S-Nitrosothiole eine Reihe von Reaktionen ein, die in der Vergangenheit Gegenstand mehrerer Untersuchungen waren.

So reagieren Thionitrite mit Thiolaten^[53], indem die Thiolat-Anionen in einer nucleophilen Substitution den Stickstoff der NO-Gruppe angreifen.^[54] (Gleichung 4.4.7)



Weiterhin wurden Untersuchungen im Verhalten gegenüber aliphatischen Aminen von der Arbeitsgruppe um Williams^[55] durchgeführt. Es zeigte sich, dass das S-Nitrosothiol in einem pH-Bereich, in dem sekundäre Amine als Ammonium-Ion vorliegen, mit diesen quantitativ zu Nitrosaminen reagieren, wie Gleichung 4.4.8 verdeutlicht. Eine Umsetzung mit primären Aminen ergibt einen inaktiven RSNO-Komplex (vgl. Abbildung 4.4.2).^[54]

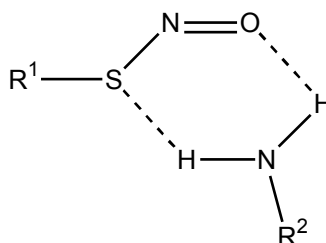
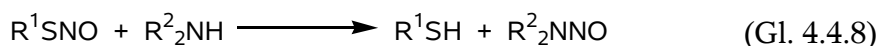
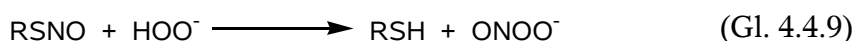


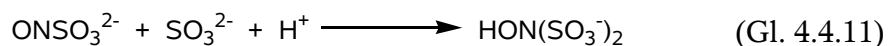
Abbildung 4.4.2: Möglicher Komplex bei der Reaktion von Thionitriten mit primären Aminen

Reaktionen mit Wasserstoffperoxid führen zu den entsprechenden Peroxonitriten^[56] (vgl. Gleichung 4.4.9).



Ebenfalls von der Arbeitsgruppe Williams stammen Untersuchungen über das Verhalten von Thionitriten gegenüber Nucleophilen mit Schwefel als Zentralatom.^[57] So reagiert ein S-Nitrosothiol mit einem Sulfit zuerst zu einem Nitrosylsulfonat (vgl. Gleichung

4.4.10) Dieses wiederum reagiert mit einem weiteren Sulfit-Ion zu einem Hydroxylaminderivat (vgl. Gleichung 4.4.11).



Liegen allylische Thionitrite vor, reagieren sie hauptsächlich zu einem Thioepoxid, aber auch zu einem Disulfid. Motherwell und Mitarbeiter^[58] postulieren dazu den Mechanismus, der in Abbildung 4.4.3 dargestellt ist.

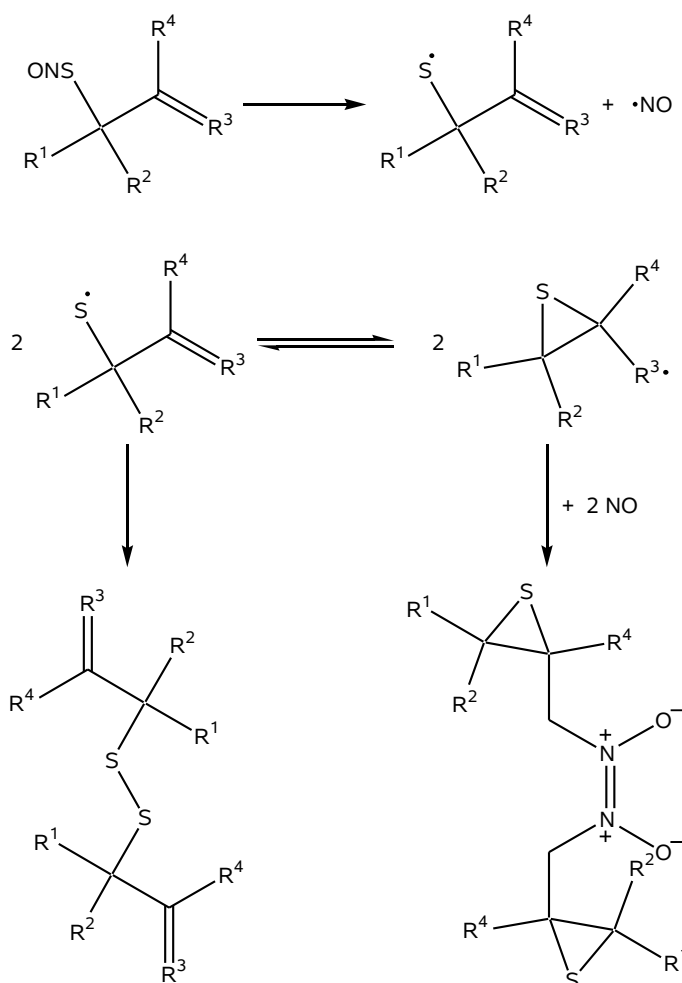


Abbildung 4.4.3: Thermische Umwandlung eines allylischen Thionitrits nach Motherwell^[58]

4.4.2 Se-Nitrososelenole

Lange Zeit waren Se-Nitrososelenole unbekannte Verbindungen, da davon ausgegangen werden musste, dass die Se-NO-Bindung noch schwächer ist als die S-NO-Bindung. Diese ist, wie bereits erwähnt, eine äußerst schwache Bindung, so dass S-Nitrosothiole

nur bei tiefen Temperaturen stabil sind, wenn sie nicht durch große Gruppen abgeschirmt sind.

Auch Se-Nitrososelenole müssen große Reste tragen, damit sie stabil sind. Das erste bei tiefen Temperaturen stabile Se-Nitrososelenol wurde 2004 von C. Wismach im Zuge ihrer Dissertation dargestellt und beschrieben.^[6] Dabei handelt es sich um das Se-nitroso[tris(trimethylsilyl)methyl-selenol. Von Goto et al. wurde im gleichen Jahr das erste bei Raumtemperatur stabile Se-Nitrososelenol dargestellt, welches auch durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.^[5] Beides sind tief gefärbte Verbindungen.

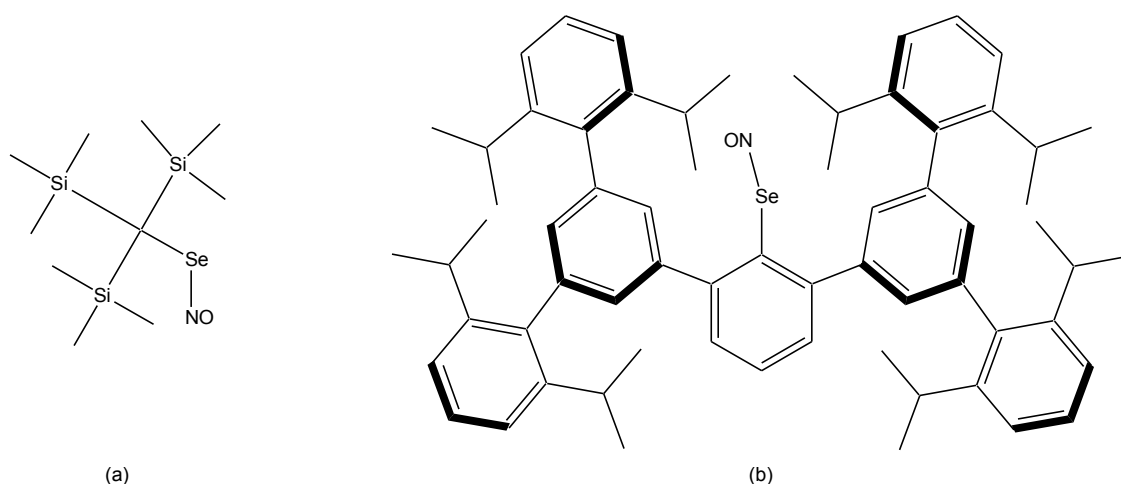


Abbildung 4.4.4: Die zwei ersten Se-Nitrososelenole nach (a) C. Wismach^[6] und (b) Goto^[5]

4.5 Darstellung des S-Nitrosothiols 2 und des Se-Nitrososelenols 6

Um zu überprüfen, ob Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol und Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol in analoger Form mit ¹Butylnitrit zu S-Nitrosothiol und Se-Nitrososelenol reagieren, wird von beiden Substanzen eine Lösung in Toluol hergestellt. Im Falle des Thiol wird diese auf -20 °C heruntergekühlt, im Falle des Selenols auf -80 °C. Vorsichtige Zugabe des Nitrits liefert in beiden Fällen schon nach kurzer Zeit eine tief gefärbte rot-grüne Lösung.

4.6 Test zur Reaktivität von 2 bzw. 6 gegenüber 1,3-Dienen

4.6.1 Einführung

Wie schon erwähnt sind S-Nitrosothiole und Se-Nitrososelenole im allgemeinen sehr instabil, was eine genauere Charakterisierung erschwert. Aus den Arbeiten Kresze et al.^[59] ist bekannt, dass die Umsetzung von Nitrosobenzol mit Cyclopenta-1,3-dien und Cyclohexa-1,3-dien die entsprechenden Heterocycloaddukte liefert. Auch die Oxidation von N-(Benzylphenyl)phosphinylhydroxylamin mit anschließender diastereoselektiver Cycloaddition zu Heteronorbornenen ist bekannt (vgl. Abbildung 4.6.1).^{[60], [61]}

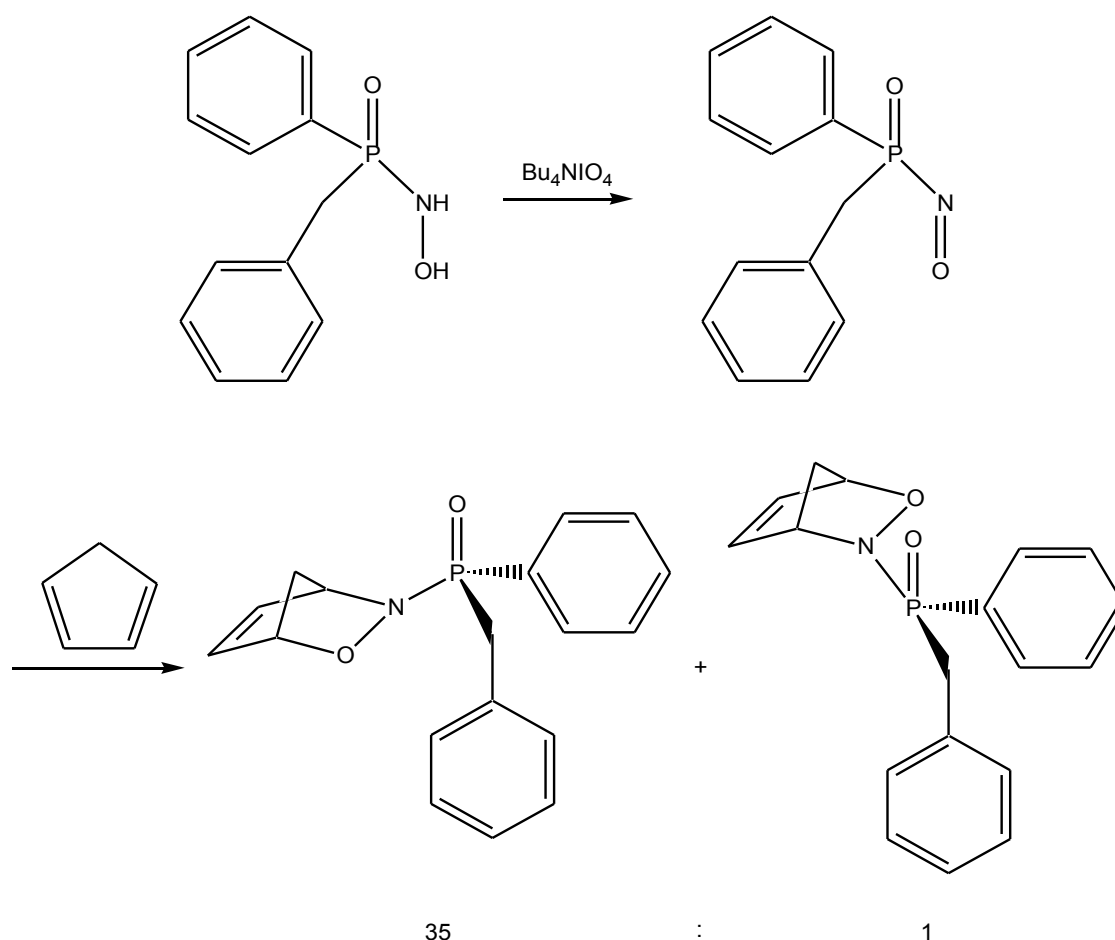


Abbildung 4.6.1: Oxidation von N-(Benzylphenyl)phosphinylhydroxylamin mit anschließender diastereoselektiver Cycloaddition^{[60], [61]}

Im Rahmen ihrer Dissertation versuchte C. Wismach, das S-Nitroso-[tris(trimethylsilyl)methyl]thiol auf diese Weise abzufangen.^[6] Als Produkt wird aller-

dings nicht das Cycloaddukt gefunden, sondern ein α,β -ungesättigtes Oxim (vgl. Abbildung 4.6.2).

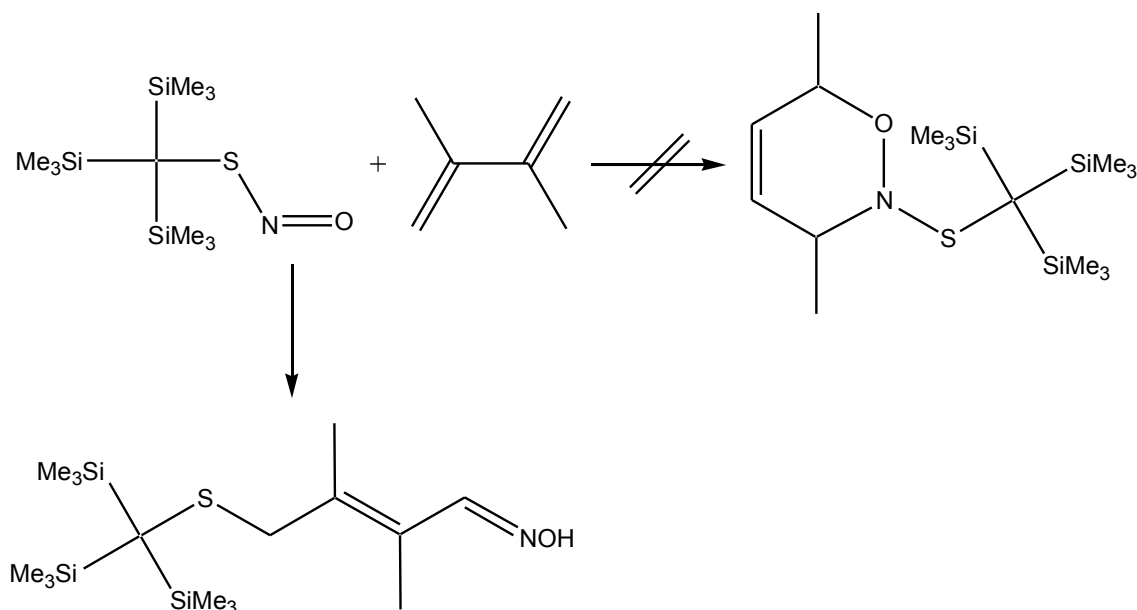


Abbildung 4.6.2: Bildung eines Oxims aus einem S-Nitrosothiol^[6]

Auch aus der Umsetzung mit Vinylpyridin resultiert nur ein entsprechendes Oxim (vgl. Abbildung 4.6.3).

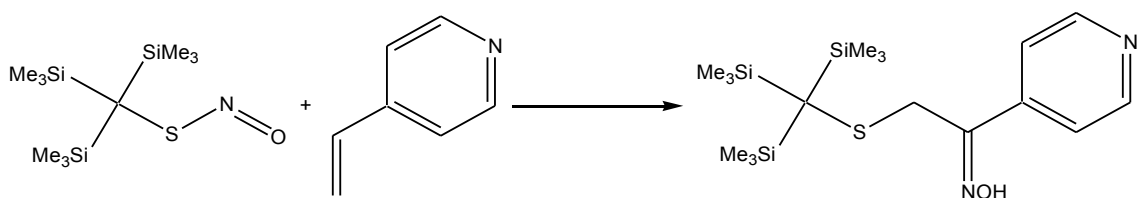


Abbildung 4.6.3: Bildung eines Oxims bei der Reaktion eines S-Nitrosothiols mit 4-Vinylpyridin

Eine Erklärung für die Bildung der Oxime lieferte Motherwell, der in seiner Arbeitsgruppe die Umsetzung von Tritylthionitrit mit verschiedenen Alkenen untersucht hat.^[62] Er beschreibt einen möglichen Mechanismus für die Oximbildung durch 1,4-Addition. Abbildung 4.6.4 zeigt die Übertragung dieses Mechanismus' auf das von C. Wismach untersuchte System.

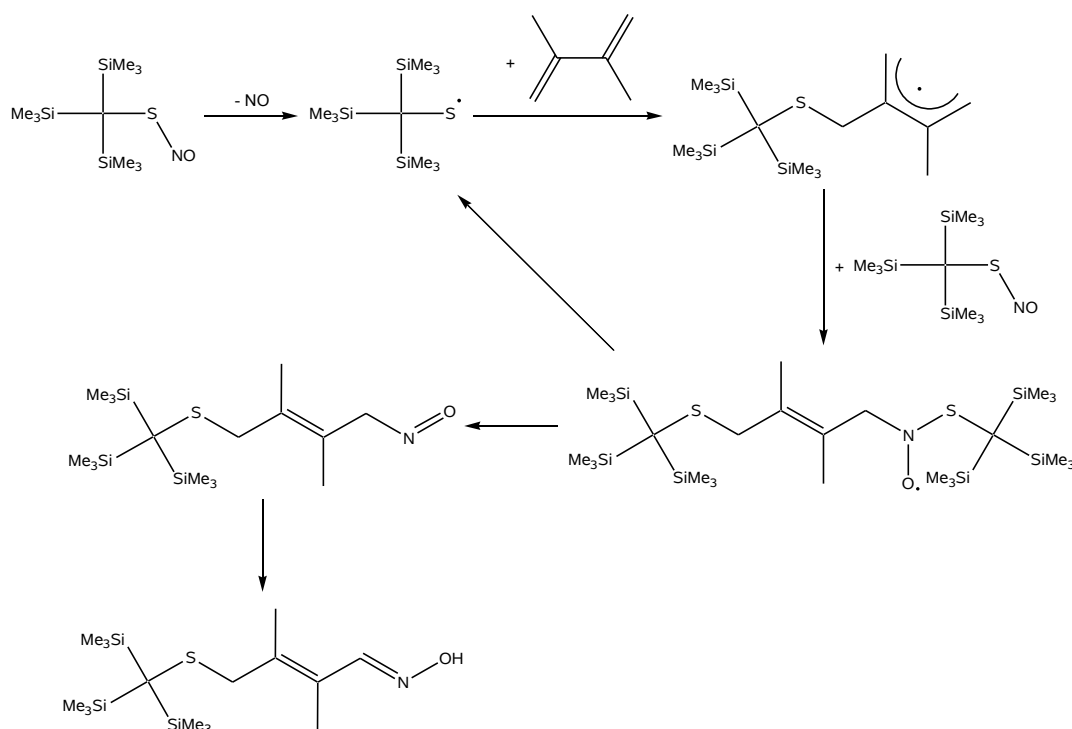


Abbildung 4.6.4: Möglicher Bildungsweg eines Oxims aus einem S-Nitrosothiol nach Motherwell^[62]

Der erste Schritt besteht in einer homolytischen Spaltung der S-N-Bindung unter Bildung eines Thiylradikals. Dieses reagiert seinerseits mit dem Dien zu einem relativ stabilen Allylradikal, welches ein weiteres Molekül S-Nitrosothiol anlagert und zum Nitroxiradikal weiterreagiert. Es schließt sich eine Thiylradikal-Abspaltung mit anschließender Umlagerung eines H-Atoms an, aus welcher als Endprodukt das Oxim hervorgeht.

Die Wanderung des Wasserstoff-Atoms am Ende der Reaktionskette kann sowohl inter- als auch intramolekular verlaufen. Verläuft dieser Schritt intramolekular, so fand Quong^[63] heraus, ist die Voraussetzung für die Bildung des Oxims eine cis-koplanare Anordnung der N=O-Gruppe zur N-H-Funktion bei der Reaktion von N-Nitrosaminen mit Terpenen (vgl. Abbildung 4.6.5).

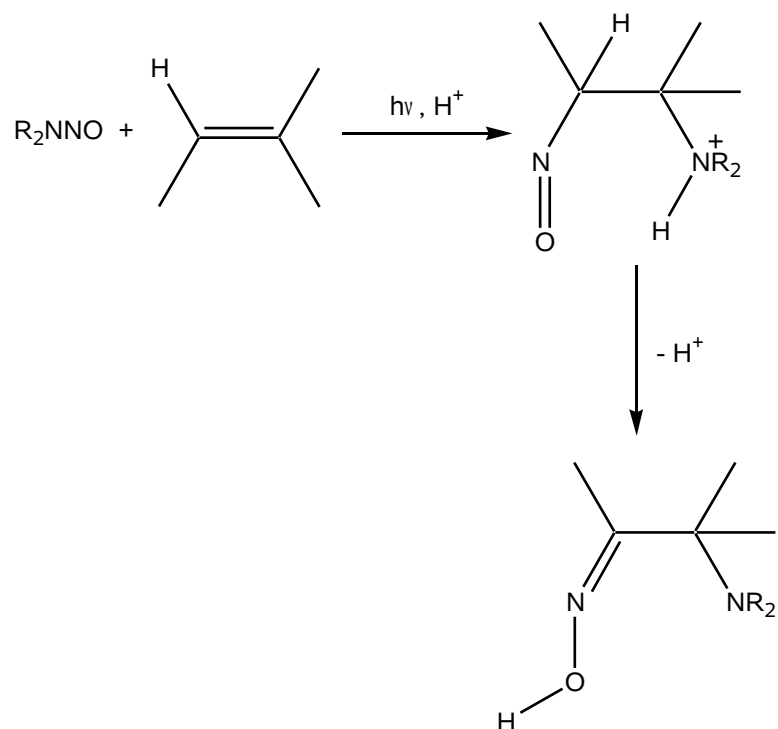


Abbildung 4.6.5: Möglicher Mechanismus des intramolekularen H-Transfers bei der Oximbildung^[63]

Motherwell^{[62], [64], [65]} hingegen beschrieb einen intermolekularen Transfer von einem H-Atom. Er konnte zeigen, dass Nitrosoverbindungen, die dimerisiert sind, im Anschluss daran tautomerisieren können (vgl. Abbildung 4.6.6).

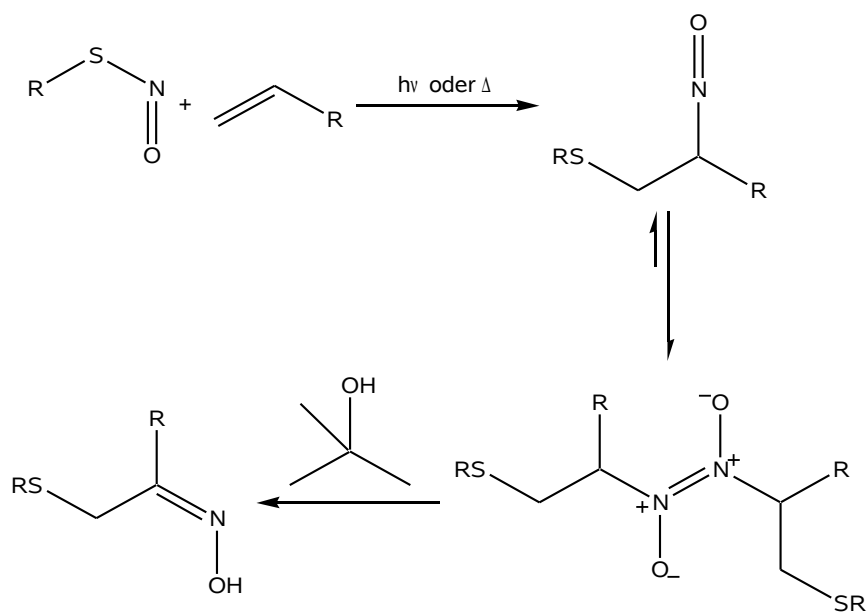
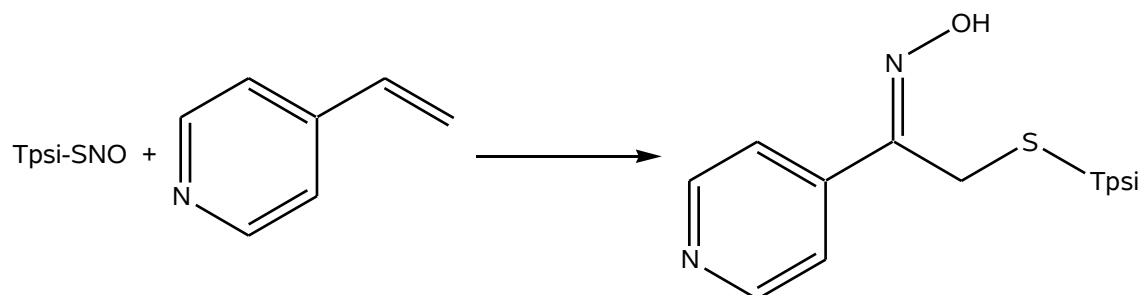


Abbildung 4.6.6: Intermolekularer Mechanismus der Oximbildung nach Motherwell^{[62], [64], [65]}

Das 'Butanol kann entweder aus der in-situ-Erzeugung des Nitrosothiols stammen oder wird zugesetzt.

4.6.2 Abfangreaktion von 2

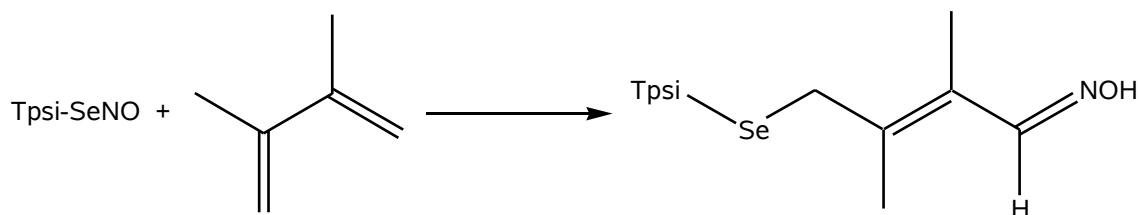


Zur Überprüfung, ob auch das in dieser Arbeit dargestellte S-Nitrosothiol mit 1,3-Dienen zu einem Oxim reagiert, wird eine Lösung von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in Toluol bei -20 °C vorsichtig mit zehn Äquivalent *t*Butylnitrit versetzt, wobei sich die anfangs farblose Lösung nach kurzer Zeit tiefgrün/dunkelrot färbt. Da die Abfangreaktion sehr langsam verläuft, wird nach der Zugabe von 4-Vinylpyridin im Überschuss über einen Zeitraum von 18 Stunden die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 20 °C erhöht. Danach hat es einen dunkelbraunen Farbton angenommen.

Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der zähe braune Rückstand in C₆D₆ aufgenommen und mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht, da eine Isolierung durch Säulenchromatographie (Toluol/SiO₂) nicht erfolgreich gewesen ist.

Dabei wird, neben eine Reihe von Signalen, die nicht zugeordnet werden können, ein deutliches Signal bei einer chemischen Verschiebung von 150,7 ppm beobachtet. Dieses Signal passt zu dem gewünschten Produkt **9**, da auch schon die bei C. Wismach dargestellten Oxime eine chemische Verschiebung des Oxim-Kohlenstoff zwischen 149 und 150 ppm aufweisen.^[6]

4.6.3 Abfangreaktion von 6



Nachdem N-Hydroxy-thio-nicotinimid-tris-(phenyldimethylsilylmethyl)-ester (**9**) als Reaktionsprodukt von S-Nitrosothiol **2** und Vinylpyridin ¹³C-NMR-spektroskopisch nachweisbar ist, soll auch überprüft werden, ob auch das Reaktionsprodukt des Se-Nitrososelenols (**10**) mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien ein analoges Produkt liefert, welches spektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Dazu wird eine Lösung von Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol in Toluol bei -80 °C vorsichtig mit zehn Äquivalenten *t*Butylnitrit versetzt, wobei sich die anfangs fast farblose Lösung innerhalb weniger Minuten tiefgrün/dunkelrot verfärbt. Nach Zugabe von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien im Überschuss wird die Reaktionslösung für fünf Tage bei -60 °C gerührt. Dabei setzt sich ein farbloser Feststoff aus der nun roten Lösung ab. Bei langsamem Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur löst sich der Feststoff wieder auf,

während später neben einer beobachteten Gasbildung neuer Feststoff ausfällt. Nach Ende der Reaktion hat sich die Farbe der Lösung von rot nach braun verändert.

Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der zähe braune Rückstand zur Untersuchung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie in C_6D_6 aufgenommen.

Im Gegensatz zur Reaktion des S-Nitrosothiols mit 4-Vinylpyridin ist in diesem Fall kein Signal im Bereich um 150 ppm im ^{13}C -Spektrum vorhanden. Die einzigen Signale sind zwischen 140 und 125 ppm beziehungsweise 10 und 0 ppm zu erkennen. Dabei handelt es sich um nicht weiter charakterisierte Zerfallsprodukte des Se-Nitrososelenols, Lösungsmittelreste und Reste von 4-Vinylpyridin.

Diese Beobachtung wird durch die von C. Wismach durchgeführte Abfangreaktion des Se-tris(trimethylsilyl)methyl-nitrososelenols mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien gestützt, bei der das Abfangprodukt nur in sehr geringen Mengen vorhanden war und isoliert werden konnte.^[6] Nur scheint es in diesem Fall so zu sein, dass die Bildung entweder noch langsamer verläuft oder gar nicht stattfindet, wodurch die Gasentwicklung beim Erwärmen auf Raumtemperatur zu erklären wäre.

4.7 Darstellungsversuche des Trisyljodsulfans 4

4.7.1 Einführung

Im Allgemeinen sind Iodsulfane sehr instabile Verbindungen. Die Begründung hierzu liegt in der mangelnden Polarität der S-I-Bindung. Dadurch erfährt die Bindung keine polare Verstärkung verglichen mit dem Mittelwert von S-S- und I-I-Bindungsenergien, und die Verbindungen zerfallen oft auch schon bei tiefen Temperaturen wieder, da das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite von Disulfid und Iod hin verschoben ist (vgl. Abbildung 4.7.1). Dabei ist auch die Bildung eines Iod-Disulfid-Komplexes möglich. So zerfällt das in einer Gasphasenreaktion nachgewiesene CF_3SI schon bei Temperaturen ab -90°C zu elementarem Iod und Disulfid.^[66] Auch das von Minkwitz dargestellte und

durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Ph_3CSI ist nur bis zu einer Temperatur von -78°C stabil.^[67]

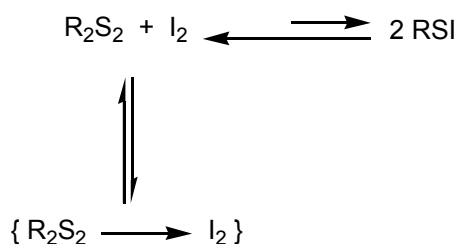


Abbildung 4.7.1: Gleichgewichtsreaktionen bei dem Zerfall von Iodsulfan in Iod und Disulfid

Erst mit der Einführung sehr sperriger Reste ist es der Arbeitsgruppe um Goto gelungen, ein auch bei Raumtemperatur stabiles Iodsulfan darzustellen.^[68]

Das bis dato einzig weitere bei moderaten Temperaturen stabile Iodsulfan wurde in der Dissertation von C. Wismach dargestellt und untersucht.^[6] Der Unterschied zwischen beiden Systemen besteht unter anderem im sterischen Anspruch der verwendeten Substituenten. Während der von Goto verwendete Bmt-Rest (vgl. Abbildung 4.7.2) ein sehr großes Volumen aufweist und dabei relativ planar ist, kam bei C. Wismach der kleinere aber dabei eher kugelförmige Tsi-Rest zur Anwendung.

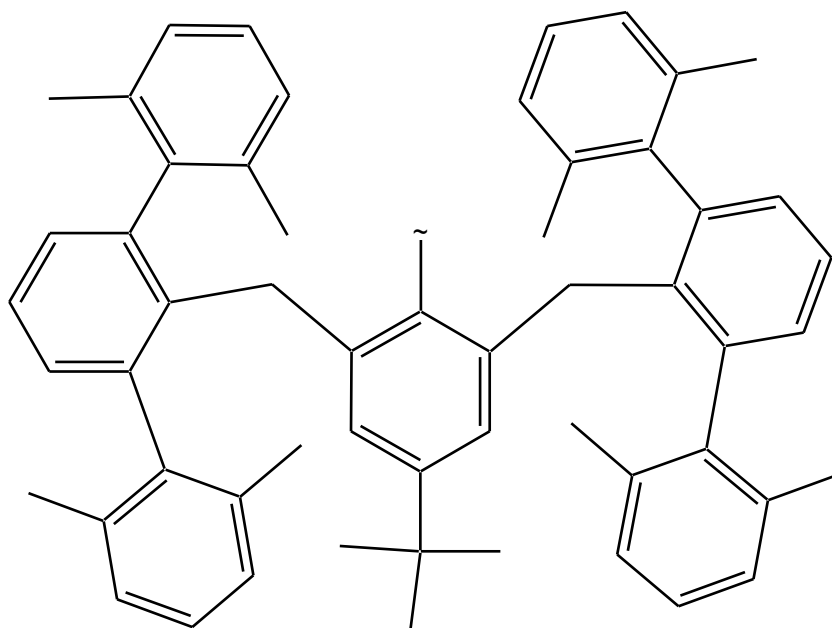


Abbildung 4.7.2: Von Goto verwendeter Bmt-Rest zur Darstellung eines Iodsulfans^[68]

Dadurch ergeben sich signifikante Unterschiede in den erhaltenen Festkörperstrukturen. Das etwas geringere Volumen beim TsiSI sorgt dafür, dass sich zwei Moleküle zu einem Dimer mit einer Iod-Iod-Bindung von 3,83 Å verbinden. Dieses Verhalten konnte bei der Verbindung von Goto nicht beobachtet werden, was vermutlich auf den hohen sterischen Anspruch des Bmt-Restes zurückzuführen ist.

4.7.2 Direkte Reaktion mit elementarem Iod in THF

Aus der Arbeit von C. Wismach geht hervor, dass sie sehr gute Erfolge bei der Darstellung des Iodsulfans durch direkte Reaktion des Thiols TsiSH mit elementarem Iod erzielen konnte. Aber auch schon vorher gab es vereinzelte Hinweise auf diese Verbindung. So erhielt Ostrowski bei seinen Versuchen zur Darstellung von Tsi_2S_2 aus dem Thiol durch Oxidation mit elementarem Iod in einigen Fällen ein Signal bei $\delta = 0,26 \text{ ppm}$.^[23] Dieses Signal könnte dem als Nebenprodukt anfallenden Iodsulfan zugeordnet werden.

Unklar ist weiterhin, was mit dem bei der Reaktion entstehenden Iodwasserstoff geschieht (vgl. Abbildung 4.7.3). Vermutlich wird er durch das Lösungsmittel gebunden

und steht somit nicht mehr für weitere Reaktionen zur Verfügung, die das gebildete Iod-sulfan wieder zersetzen könnten.

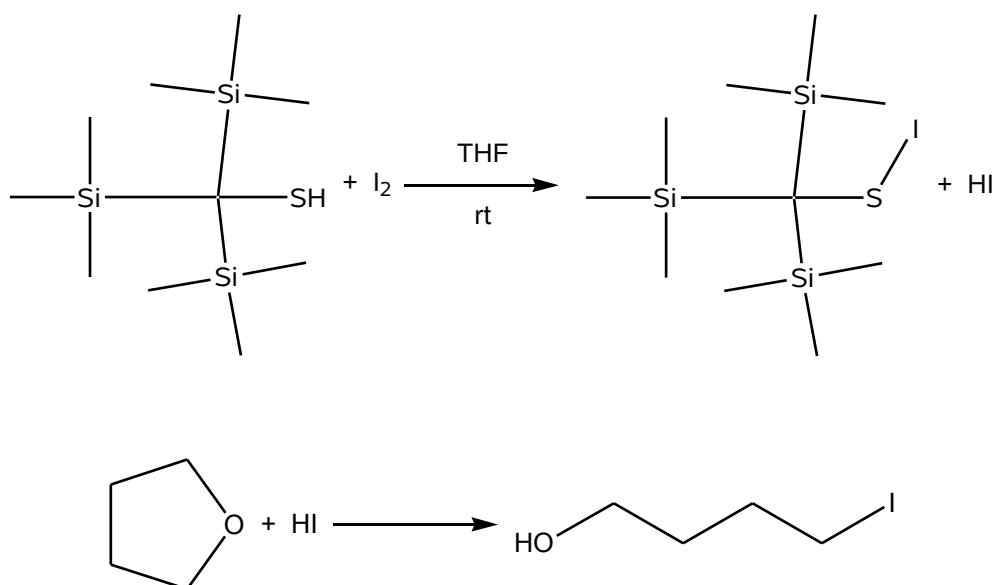


Abbildung 4.7.3: Darstellung von TsiSI nach C. Wismach^[6] und mögliche Umsetzung des entstandenen Iodwasserstoffs durch THF

In einer analogen Reaktion sollte aus dem Thiol TpsiSH das entsprechende Iodsulfan dargestellt werden.

Während das Thiol mit Tsi-Resten nach einer Reaktionsdauer von 90 Minuten mit Iod in THF bei Raumtemperatur zum tiefvioletten Iodsulfan umgesetzt ist, zeigt sich bei TpsiSH auch nach der verdoppelten Zeit noch keine optische Veränderung des Reaktionsgemisches. Entfernen der flüchtigen Substanzen im Ölpumpenvakuum lässt einen braunen Stoff zurück, der mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Das Protonenspektrum zeigt eine Mischung aus zahlreichen Komponenten, von denen ausschließlich das Edukt an seinem charakteristischen S-H-Signal eindeutig zu erkennen ist, welches bei einer Verschiebung von 1,69 ppm auftritt (vgl. Abbildung 4.7.4).

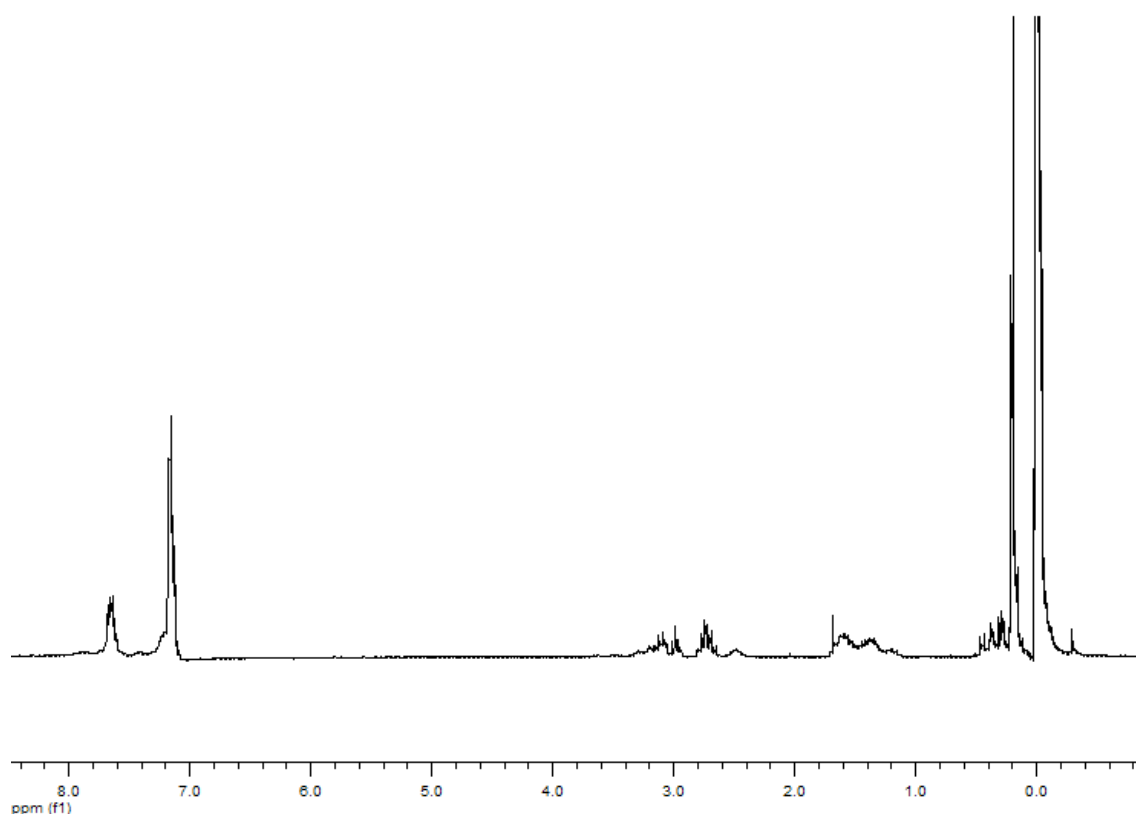


Abbildung 4.7.4: ^1H -NMR-Spektrum des Rohproduktes der Reaktion von TpsiSH mit Iod in THF
(Lösungsmittel: C_6D_6)

Die zusätzlichen Signale, die im ^1H -NMR fast den kompletten Bereich zwischen 3,5 und 0 ppm abdecken, lassen den Schluss zu, dass die direkte Bildung des Iodsulfans aus dem Thiol mit Iod in diesem Fall sowohl sehr langsam als auch in Konkurrenz zu zahlreichen Neben- und Folgerreaktionen ablaufen muss. Besonders zu erwähnen ist dabei die zu erwartende Spaltung und im Anschluss dazu ablaufende Polymerisation von THF. Bekannterweise wird die Polymerisation von THF durch Halogenwasserstoff- und anderen Brønstedsäuren initiiert, wobei die dabei erhaltenen Produkte im ^1H -NMR-Spektrum Verschiebungen in Bereichen um 3 ppm und 1,5 ppm aufweisen.^[69]

Ähnliche Signale sind auch im hier erhaltenen Spektrum bei 1,5 ppm und 3 ppm zu beobachten. Dies würde die These stützen, dass die gewollte Reaktion zwar stattfindet hat und Iodwasserstoff neben dem gewünschten Iodsulfan entsteht, aber nicht selektiv genug ist.

Zum Vergleich ist in Abbildung 4.7.5 das ^1H -NMR-Spektrum des reinen Thiols dargestellt. Deutlich zu erkennen ist das scharfe Signal des Thiol-Protons bei 1,7 ppm.

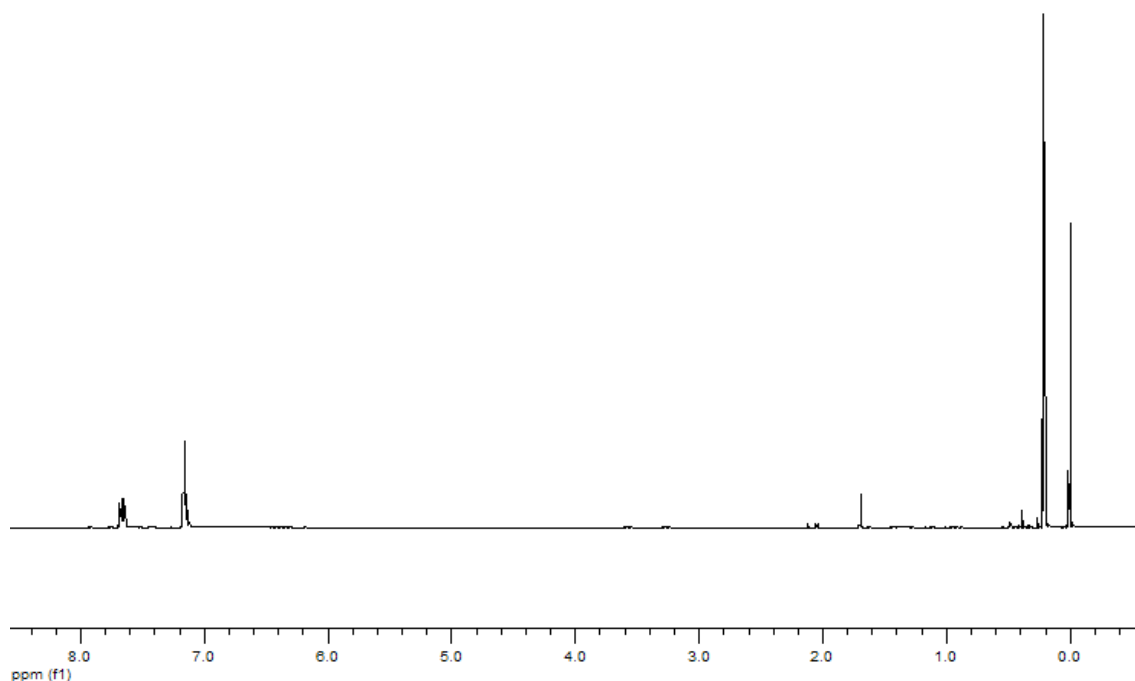


Abbildung 4.7.5: ^1H -NMR-Spektrum von *TpsiSH* in C_6D_6

Weiterhin sind bei 7,7 ppm und 7,2 ppm die Signale der Phenylgruppen zu erkennen. Das Hauptsignal bei 0,3 ppm kann den Protonen der PhMe_2Si -Methylgruppen zugeordnet werden. Bei 0,4 ppm sind noch Reste der Methylgruppen aus den Silylgruppen des Eduktes Tris(phenyldimethylsilyl)methan als geringe Verunreinigung zu erkennen. Das kleine Signal direkt links vom Signal der Referenzsubstanz TMS kann keiner Verbindung zugeordnet werden.

Was schon im ^1H -NMR-Spektrum zu erkennen ist, gilt auch für das erhaltene ^{13}C -NMR-Spektrum (vgl. Abbildung 4.7.6).

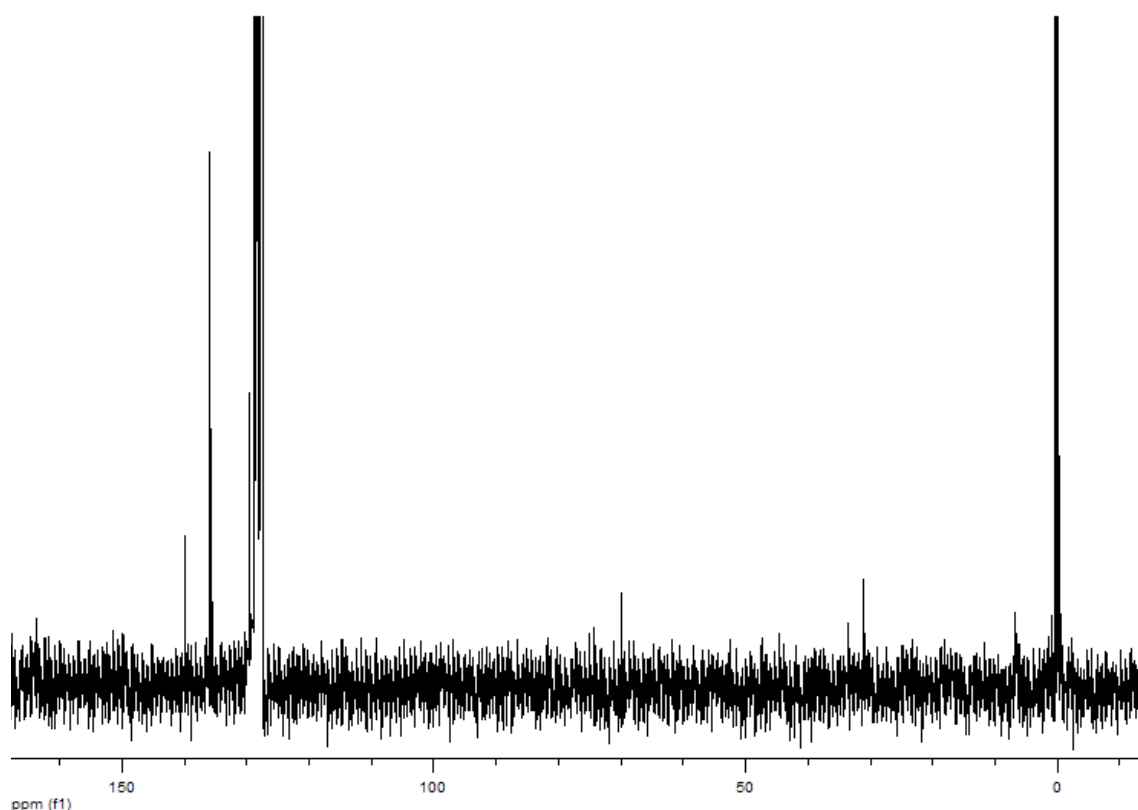


Abbildung 4.7.6: ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohproduktes nach der Umsetzung von TpsiSH mit I_2 in THF (Lösungsmittel: C_6D_6)

Während unterschiedliche Signale zu beobachten sind, die entweder dem Edukt zuzuordnen sind oder zu unbekannten Verbindungen gehören, wird eine Resonanz, die in der Nähe der Resonanz der schon bekannten Verbindung TsiSI von 16,1 ppm liegt, für das zentrale quartäre Kohlenstoffatom nicht beobachtet. Deutlich zu erkennen ist aber noch das Signal des zentralen quartären Kohlenstoffatoms des Eduktes bei einer Verschiebung von 6,4 ppm. Die beiden Signale bei 70 ppm und 30 ppm zeigen wieder das Vorhandensein von Verunreinigungen durch die Spaltung von THF an.

Auch hier wird wieder zum Vergleich das ^{13}C -NMR-Spektrum des Thiols zum Vergleich in Abbildung 4.7.7 dargestellt.

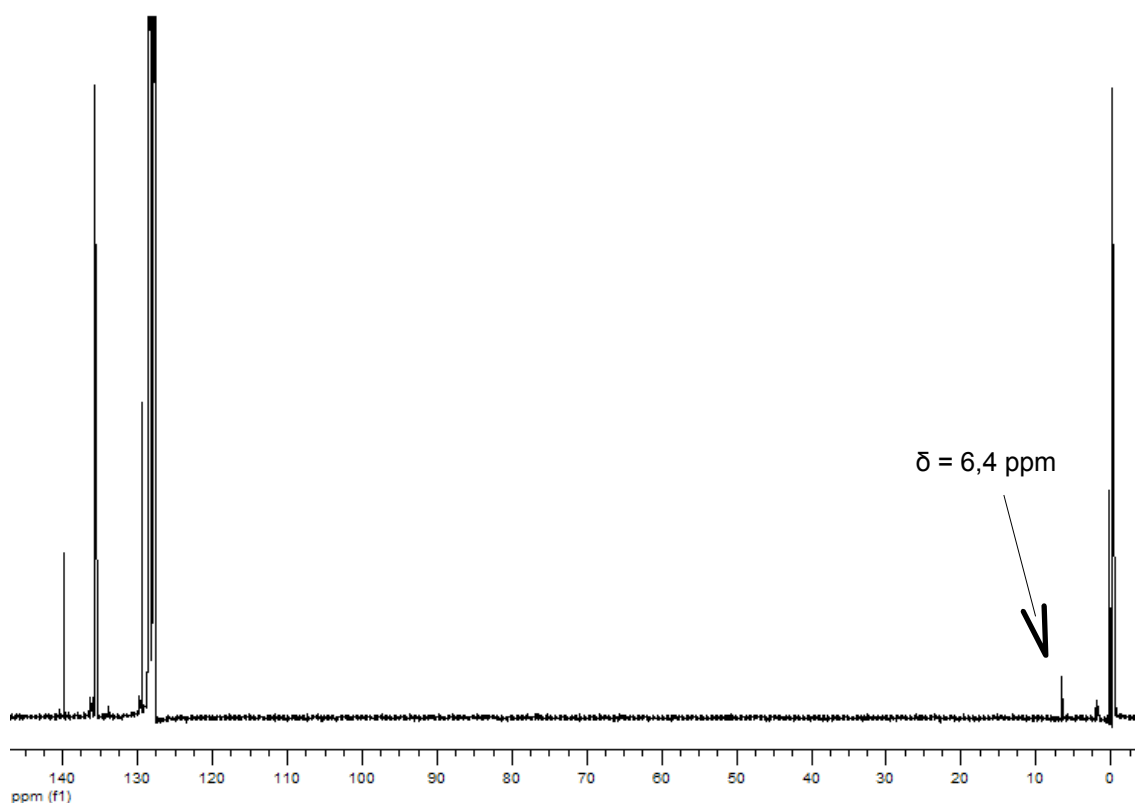


Abbildung 4.7.7: ^{13}C -Spektrum von *TpsiSH* in C_6D_6

Deutlich ist das Signal des zentralen quartären Kohlenstoffatoms bei 6,4 ppm zu erkennen. Weitere kleine Signale im SeMe-Bereich stammen aus nicht-abgetrennten Edukt- und Nebenprodukt-Resten.

4.7.3 Direkte Reaktion mit elementarem Iod in Toluol in Anwesenheit von Triethylamin

Um auszuschließen, dass es sich bei der direkten Iodierung des Thiols um eine durch Säure gehemmte Reaktion handelt, wird sie wiederholt. Dabei wird allerdings das Lösungsmittel variiert und die Reaktion selber durch die Zugabe von Triethylamin im basischen Medium durchgeführt, damit bei der Reaktion entstandener Iodwasserstoff sofort abgefangen und als Triethylammoniumiodid gebunden wird. Durch die Wahl eines apolaren Lösungsmittels soll zusätzlich noch das Ausfällen des Ammoniumsalzes erleichtert werden, damit es nicht durch Rückreaktionen wieder am Reaktionsgeschehen teilnehmen kann.

Es wird dazu TpsiSH in Toluol gelöst und mit einem hohen Überschuss Triethylamin versetzt. Nach der Zugabe von vier Äquivalenten elementarem Iod wird für 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange-braun verfärbt und sich ein weißer Feststoff abscheidet. Abtrennung des Feststoffes und Entfernung aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum liefert einen klebrigen braunen Feststoff, der spektroskopisch untersucht wird.

Im Bereich der Silylprotonen zwischen 1 und 0 ppm sind mehrere Dutzend Signale vorhanden, die sich keiner Substanz zuordnen lassen. Im tieferen Feld sind Reste von Triethylamin (Quartett bei 2,4 ppm) und Toluol (Singulett bei 2,2 ppm) zu erkennen. Bei 1,7 ppm ist außerdem deutlich das Signal des Thiolwasserstoffes zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist auch viele Signale auf, die keiner Substanz zugeordnet werden können. Nur das Signal des CH_2 -Kohlenstoffes von Triethylamin bei 46 ppm und des Methylkohlenstoffes von Toluol bei 21 ppm lassen sich zuordnen. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms von Iodsulfan, welches im Bereich zwischen 15 und 20 ppm zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet.

Das Ziel, die Darstellung des Iodsulfans in einem unpolaren Lösungsmittel unter basischen Bedingungen zu ermöglichen, ist nicht erreicht worden.

4.7.4 Reaktion des Lithiumthiolats 3 mit elementarem Iod bei Raumtemperatur

Da sich gezeigt hatte, dass die Darstellung des Iodsulfans durch die direkte Reaktion von TpsiSH mit elementarem Iod nicht wie gewünscht funktioniert, wird das Thiol zuvor durch Lithiierung aktiviert. Erwartet werden aus dieser Variation die folgenden positiven Effekte:

Zum einen setzt das Überführen in das Lithiumthiolat die Reaktivität der Verbindung herauf. Zum anderen kann bei dieser Form der Reaktionsführung kein Iodwasserstoff

mehr entstehen, wodurch keine unerwünschten potentiellen HI-katalysierten Nebenreaktionen mehr ablaufen.

Nach Zugabe eines Äquivalentes Iod zu der frisch hergestellten Lithiumthiolat-Lösung erwärmt sich die Lösung merklich und verfärbt sich innerhalb der nächsten 10 Minuten rot-braun. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert einen braunen Rückstand, der ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht wird (vgl. Abbildung 4.7.8).

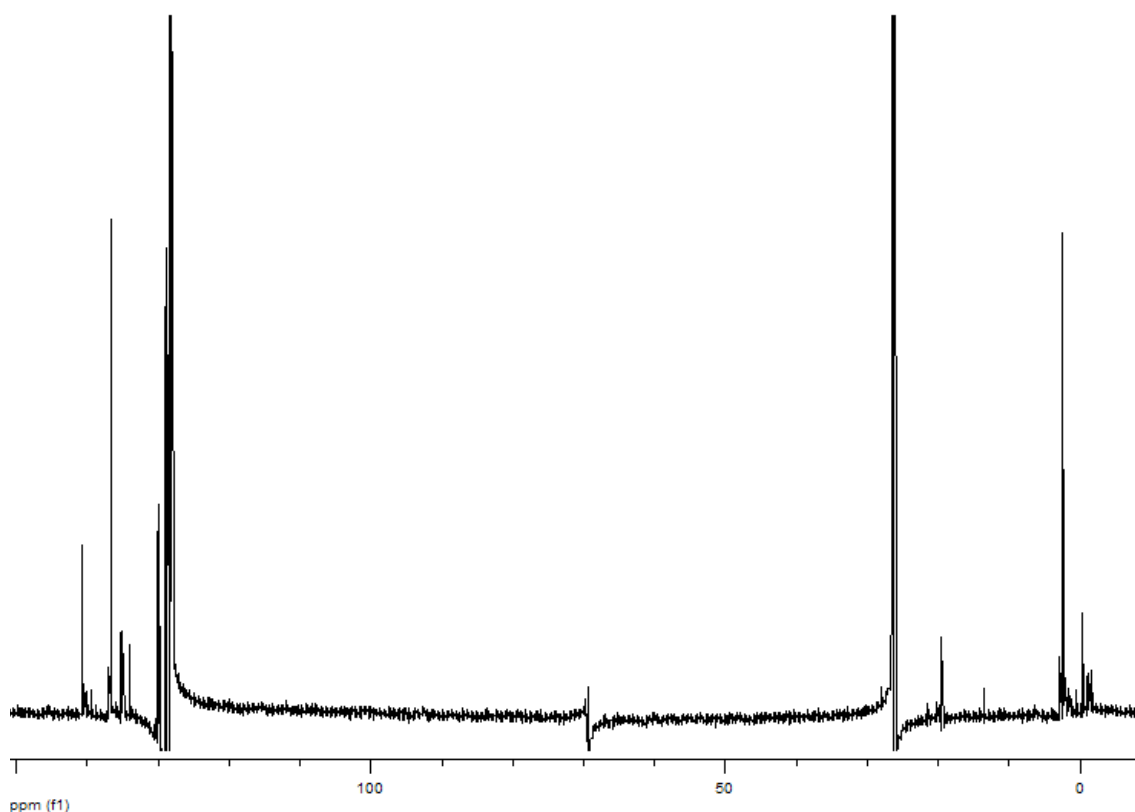


Abbildung 4.7.8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktion des Lithiumthiolates mit Iod bei Raumtemperatur

Deutlich zu erkennen sind die vielen Signale, die einerseits dem verwendeten Lösungsmittel THF (69 ppm und 26 ppm) oder dem deuterierten Lösungsmittel C_6D_6 (Triplett bei 128 ppm) zugeordnet werden können. Der kleine Peak bei 19,4 ppm könnte der zentrale quartäre Kohlenstoff des Iodsulfans sein, da er in der Nähe von 16,1 ppm liegt. Wie bereits erwähnt hat der zentrale quartäre Kohlenstoff der Vergleichssubstanz TsiSI diese Verschiebung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

Zur Überprüfung wurde das DEPT135-Spektrum aufgenommen. Dabei ist das Signal bei 19,4 ppm weiterhin vorhanden, was zeigt, dass es sich dabei nicht um einen quartären Kohlenstoff handelt.

4.7.5 Reaktion von 3 mit elementarem Iod bei 0°C

Es hat sich gezeigt, dass das Iodsulfan, sofern es sich gebildet hat, bereits bei Raumtemperatur schnell zu Zerfallsreaktionen zu neigen scheint, so dass es auch durch die NMR-Spektroskopie nicht mehr nachgewiesen werden kann.

Da das elementare Iod bei Raumtemperatur eine sofortige exotherme Reaktion mit dem in situ gebildeten Lithiumthiolat gezeigt hat, sollte es auch möglich sein, sie bei 0°C ablaufen zu lassen. Dadurch soll eine vorzeitige Zersetzung des Iodsulfans durch thermische Belastung bei der Bildung verlangsamt oder sogar unterbunden werden.

Die Reaktion ist innerhalb einer Stunde abgeschlossen. Während dieser Zeit verändert sich die Farbe der Lösung von violett nach rot. Das Abziehen des Lösungsmittels liefert einen tiefroten zähen Rückstand. Da das eventuell gebildete Iodsulfan bei Raumtemperatur schnell zerfallen würde, wird auf eine weitere Aufarbeitung verzichtet. Die Charakterisierung erfolgt mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie, wodurch ein gebildetes Iodsulfan durch die chemische Verschiebung des zentralen quartären Kohlenstoffatoms leicht zu identifizieren wäre. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 4.7.9 zu sehen.

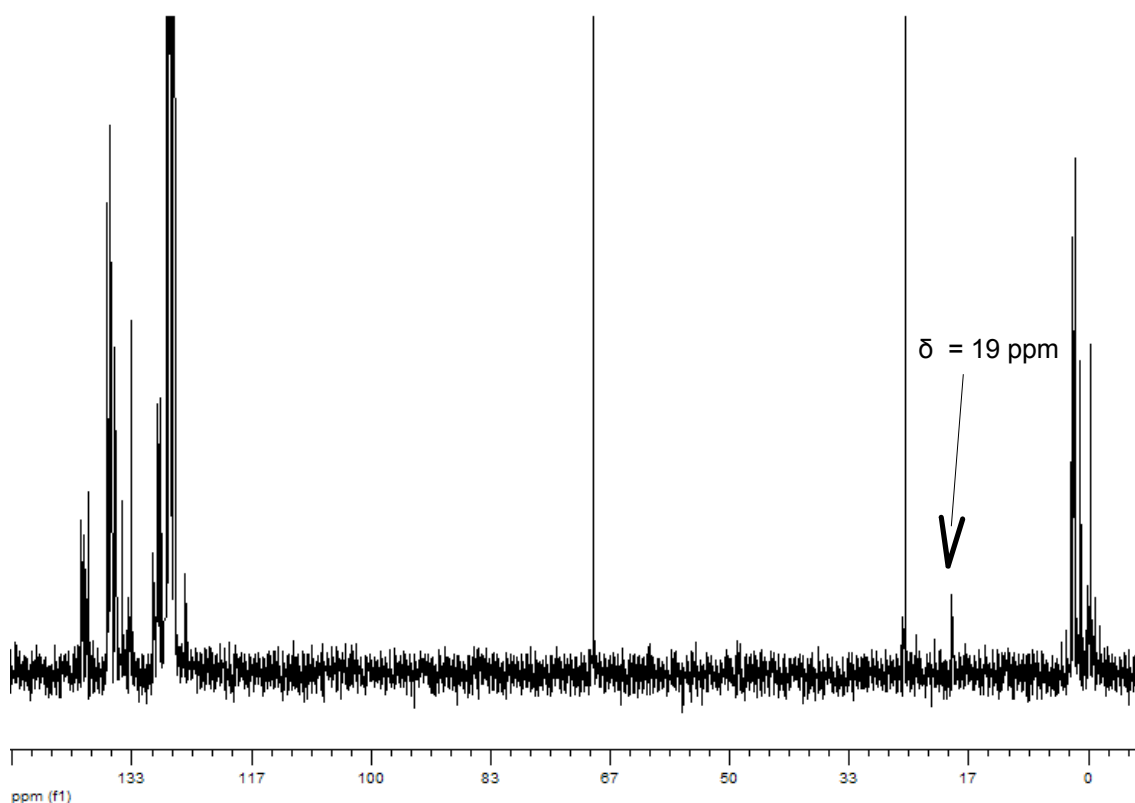


Abbildung 4.7.9: ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches von TpsiSLi mit I_2 in THF

Es ist wieder ein deutliches Signal bei einer Verschiebung von 19 ppm zu erkennen. Dieses war im anschließend aufgenommenen DEPT135-Spektrum nicht mehr vorhanden, weshalb es sich um einen quartären Kohlenstoff handeln muss. Bei diesem handelt es sich voraussichtlich um den zentralen quartären Kohlenstoff des Iodsulfans.

Um auszuschließen, dass es sich nicht um das zentrale quartäre Kohlenstoffatom des Lithiumthiolates handelt, wird das Thiol in deuteriertem THF gelöst und mit einem Äquivalent Methyllithium versetzt. Diese Reaktionsmischung wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Abbildung 4.7.10 zeigt das erhaltene Spektrum.

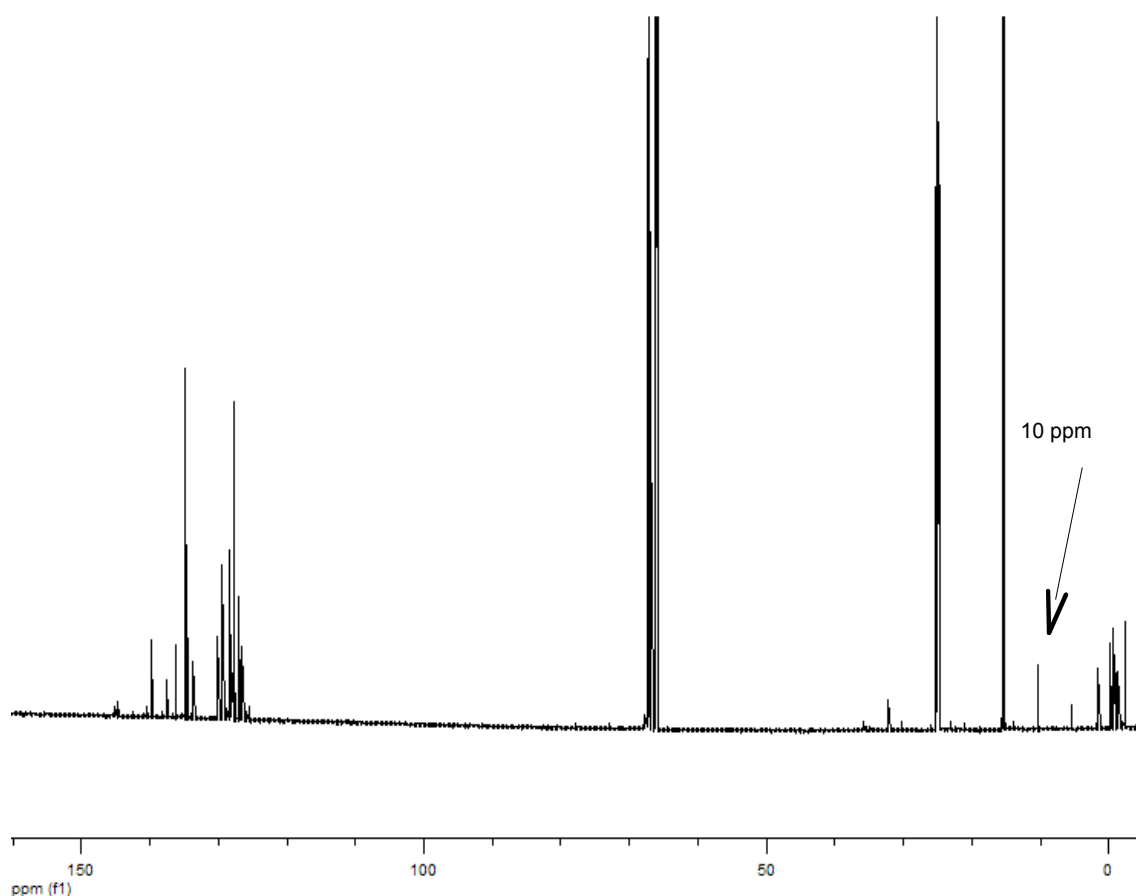


Abbildung 4.7.10: ^{13}C -NMR von *TpsiSLi*

Zu erkennen ist das Thiolat-Kohlenstoffatom bei einer chemischen Verschiebung von 10,3 ppm (d^8 -THF, 150,9 MHz).

4.8 Versuch zur Darstellung des Diselenids 12

Wie erwähnt ist das Bis-tris(trimethylsilyl)methyl-diselenid das bisher einzige Diselenid, welches quantitativ zum Iodselan umgesetzt werden kann. Seine Darstellung erfolgt aus dem Triselenid, welches für zwei Tage bei 80 bis 90 °C in Dioxan mit Kupferpulver reduziert wird.^[70] Dabei ist darauf zu achten, dass das Kupfer immer nur in ganz kleinen Mengen über den gesamten Reaktionszeitraum verteilt zugegeben wird, da die Reaktion sonst nicht vollständig abläuft.

Da im folgenden auch die Darstellung des Iodselans mit der Phenyl dimethylgruppe geplant ist, sollte auch untersucht werden, ob sich das in dieser Arbeit verwendete Triselenid auf analoge Weise zum Diselenid umsetzen lässt.

Dazu wird das Triselenid **11** in Dioxan gelöst und für 11 Tage bei 85 °C gerührt. Während dieser Zeit werden nach und nach 1,1 Äquivalente Kupferpulver dazu gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere zwei Tage weitergerührt. Am Ende der Reaktion ist der Ausfall von schwarzem CuSe sowie eine tiefrote Farbe der Lösung zu beobachten.

Nach Entfernung des Lösungsmittels im Ölpumpenvakuum, Extraktion mit Toluol und Abziehen des Toluols, wird ein dunkelroter Feststoff erhalten, der mittels ^{77}Se - und ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Im ^{77}Se -Spektrum sind drei Signale zu erkennen (vgl. Abbildung 4.8.1). Die beiden Signale bei 666 und 552 ppm können dem Triselenid-Edukt zugeordnet werden. Das dritte Signal bei einer Verschiebung von 447 ppm kann der Zielverbindung zugeordnet werden.

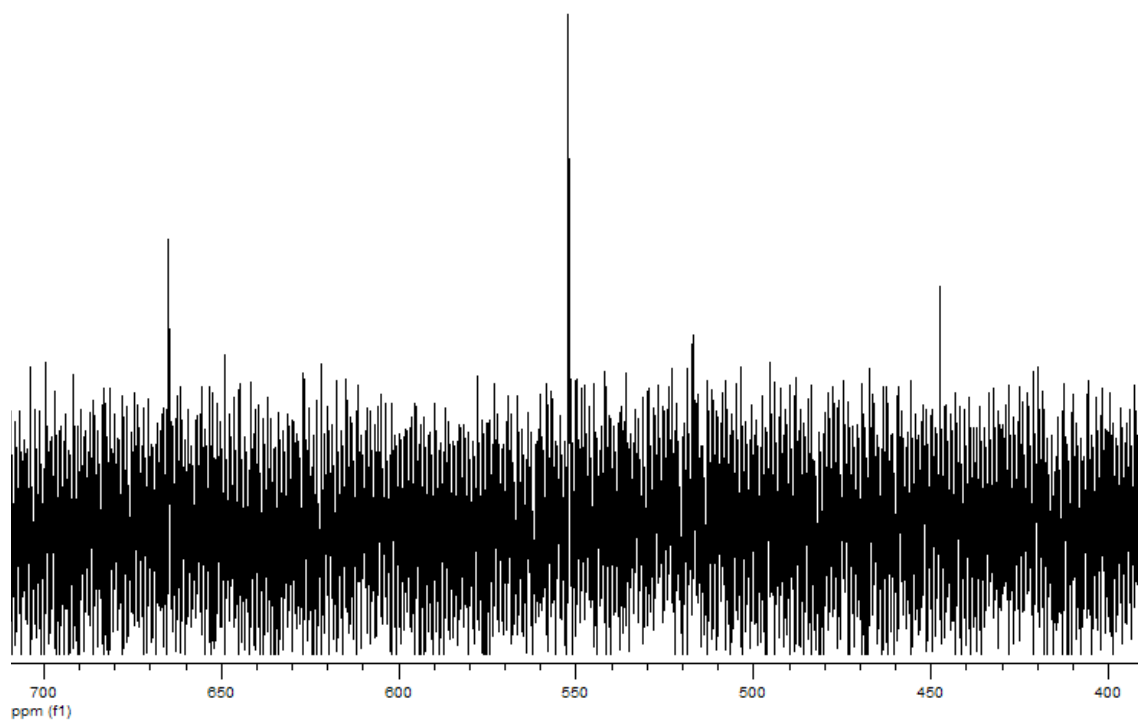


Abbildung 4.8.1: ^{77}Se -Spektrum des roten Feststoffes nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung der Reaktion von Tps_2Se_3 mit Kupferpulver

Die Verteilung der Intensitäten der einzelnen Signale von etwa 2:4:1 lässt darauf schließen, dass noch viermal mehr Edukt vorliegt als Produkt, da die Signale bei 552 und 447 für jeweils zwei Selenatome stehen.

Das ^1H -Spektrum (vgl. Abbildung 4.8.2) zeigt ebenfalls, dass es sich bei dem roten Feststoff um ein Stoffgemisch handelt.

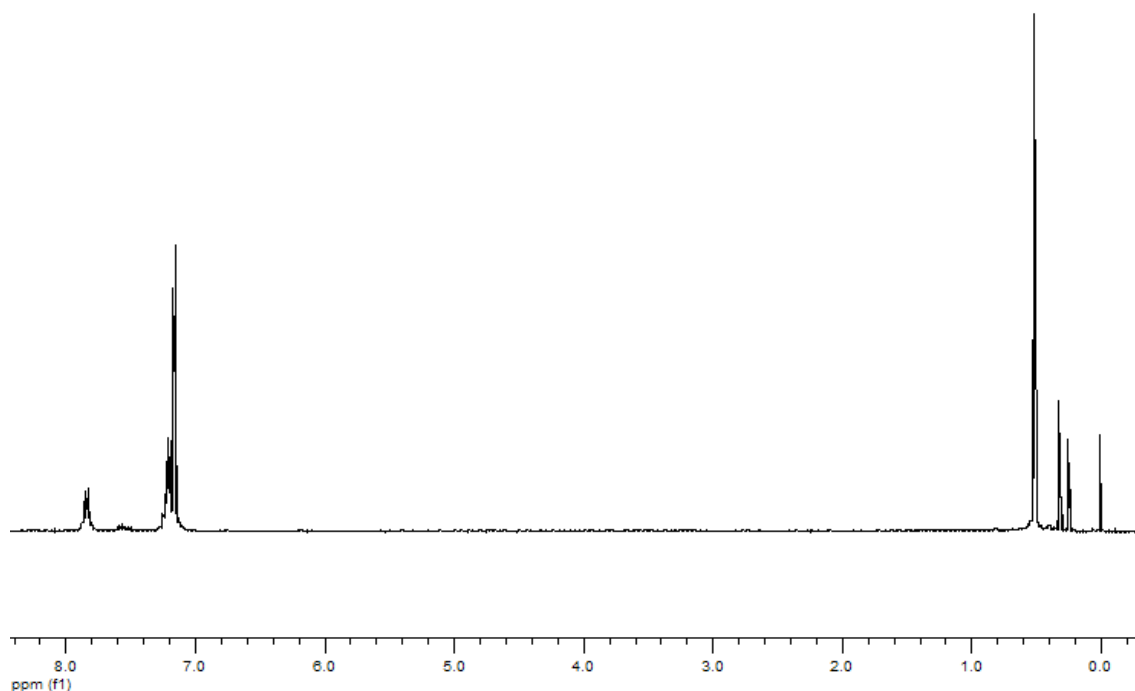


Abbildung 4.8.2: ^1H -Spektrum des aufgearbeiteten roten Feststoffes

Zu erkennen ist das Signal der Methylgruppen des Triselenids bei 0,51 ppm. Weiterhin sind bei 0,32 und bei 0,24 ppm Signale zu erkennen. Dabei handelt es sich bei dem ersten offenbar um das Diselenid. Das Signal bei 0,24 ppm könnte einem Triselenolan zugeordnet werden, welches als Nebenprodukt bei der Reaktion eines Triselenids mit Kupfer entstehen kann (vgl. Abbildung 4.8.3).^[70]

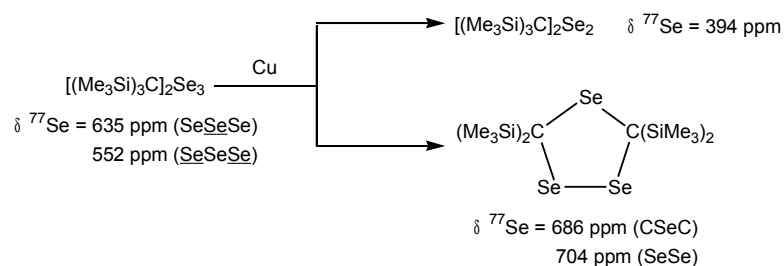


Abbildung 4.8.3: Bildung eines Diselenids (oben) und Triselenolans (unten) aus einem Triselenid durch Reaktion mit Kupfer^[70]

Eine Trennung der einzelnen Verbindungen durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie (Toluol/SiO₂) ist nicht gelungen. Das ^{77}Se -NMR-Spektrum zeigte in allen

Fällen noch das Vorhandensein der Ausgangsverbindung, ohne dass an den Mengenverhältnissen sichtbare Veränderungen zu erkennen waren.

4.9 Versuche zur Darstellung des Trisyliodselans 8

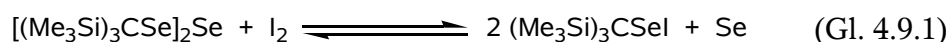
4.9.1 Einführung

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, spielen Iodselane in der Schilddrüse von Säugetieren eine Rolle als Intermediate. Nachfolgend ist zu untersuchen, ob die Synthese und Charakterisierung des bisher unbekannten Iodselans TpsiSeI gelingt.

4.9.2 Reaktionen von 11 mit elementarem Iod

Die Darstellung eines Alkylodselans gelang du Mont und Mitarbeitern 1988 mit der Reaktion von Diselenid mit Iod.^[71] Dieser Weg konnte allerdings in diesem Fall von mir nicht beschritten werden, da es im Vorfeld nicht gelungen ist, das benötigte Diselenid aus dem Triselenid durch Reaktion mit Kupferpulver in reiner Form darzustellen.

In seiner Dissertation berichtet Ostrowski von der Entstehung des Iodselans aus der Reaktion von Triselenid mit elementarem Iod.^[23] Dabei handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion (Gleichung 4.9.1).



In geringer Konzentration kann auch die Bildung des Tetraselans beobachtet werden, dessen Bildung vermutlich durch das Auftreten einer kurzlebigen iodierten Diselenid-Spezies und deren Zerfall in Tetraselenid und Iod begründet liegt.

Wird die Reaktion im abgeschmolzenen NMR-Rohr mit zehnfachem Überschuss von Iod in CS₂ wiederholt, wurden als einzige Produkte das gewünschte Iodselan und Diselenidiodid erhalten.

a) Reaktionsdauer 4 Tage

Es liegt nun nahe, die Reaktion analog auf das System Tpsi_2Se_3 zu übertragen und auf diese Weise zum gewünschten neuen Iodselan zu gelangen. Eine Abtrennung von eventuell gebildeten Nebenprodukten wie Tetraselan sollte durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie durchzuführen sein.

Dazu wird das Triselenid für vier Tage bei Raumtemperatur mit einem Äquivalent Iod in Toluol gerührt. Das als schwarzer Feststoff entstandene graue Selen wird abfiltriert und die erhaltene Lösung im Ölpumpenvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit.

Eine Untersuchung des Rohproduktes durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie ergibt die Bildung von zwei neuen Spezies, die eine Resonanz bei 334 und 250 ppm aufweisen. Die Aufreinigung mittels Säulenchromatographie ($\text{SiO}_2/\text{Toluol}$) liefert einen orange-roten Feststoff, der im ^{77}Se -NMR eine Verschiebung von 250 ppm hat.

Da sich aber schon bei dem Versuch zur Darstellung des Diselenids dem Diselenid eine Verschiebung von 460 ppm nachgewiesen werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem hier erhaltenen Stoff nicht um das gewünschte Iodselan handelt. Aus der Literatur ist bereits bekannt, dass die bisher mit ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersuchten Iodselane immer eine Verschiebung zum tiefen Feld zeigen als die korrespondierenden Diselenide (vgl. Abbildung 4.9.1).^{[71], [72]}

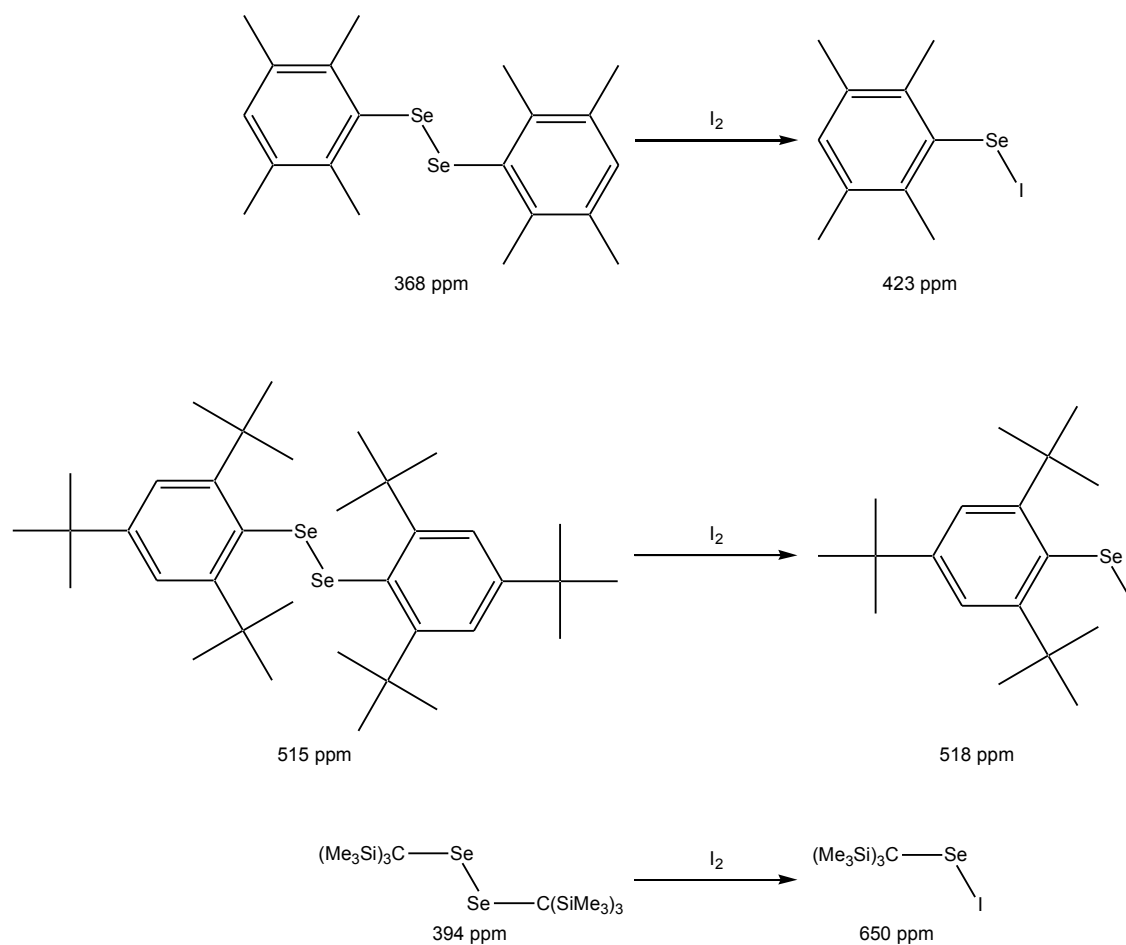


Abbildung 4.9.1: Einige Dieselenide und korrespondierende Iodselane mit den jeweiligen NMR-Verschiebungen der ^{77}Se -Kerne^{[71], [72]}

Auch wenn nicht das Iodselan, sondern nur ein Charge-Transfer-Komplex vorliegt, ist diese Verschiebung nicht zu erklären, da auch Charge-Transfer-Komplexe von Diseleniden mit Iod eine Verschiebung ins tiefe Feld aufweisen.^[72] Außerdem sind beide Iod-Selen-Verbindungen tiefviolett gefärbt, was ebenfalls dafür spricht, dass das erhaltene Produkt nicht das Iodselan ist.

Aufgrund der Farbe der Verbindung und den NMR-Daten lässt sich vermuten, dass es sich bei dieser Verbindung um ein symmetrisches Diselenid handelt. Aufgrund der chemischen Verschiebung im ^{77}Se -NMR-Spektrum kann nicht ganz ausgeschlossen werden, dass die Selenatome direkt an eine Silylgruppe gebunden sind.

Die Arbeitsgruppe Lerner hatte ähnliche Produkte dargestellt und charakterisiert.^[73] Sie sind sehr oxidationsstabil und werden aus den Lithiumselenolaten durch Oxidation mit elementarem Sauerstoff gewonnen. Das unter anderem untersuchte ${}^t\text{Bu}_3\text{SiSeSeSi}{}^t\text{Bu}_3$ weist im ${}^{77}\text{Se}$ -NMR eine Verschiebung von -82,3 ppm auf. Dieser große Unterschied zu der hier gefundenen Verschiebung kann durch die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Silylgruppen gut erklärt werden, da ${}^t\text{Bu}_3\text{Si}$ -Gruppen im Gegensatz die Tendenz zur Induktion eines Hochfeldshifts haben, wohingegen Phenylgruppen einen Tieffeldshift induzieren.

b) Reaktionsdauer 3 Stunden

Da die Reaktion nach einer Dauer von vier Tagen schon zu weit vorangeschritten und das gewünschte Produkt durch ungewollte Folge- und Nebenreaktionen nicht mehr vorhanden ist, wird die Reaktion unter den gleichen Bedingungen wiederholt, wohingegen die Reaktionsdauer auf nun lediglich drei Stunden herabgesetzt wird. Dadurch soll erreicht werden, dass schon gebildetes Iodselan identifiziert und, wenn möglich, isoliert wird. Vorausgesetzt wird dabei, dass der Zerfall von Iodselan nach dieser Zeit noch nicht eingesetzt oder zumindest erst begonnen hat.

Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wird der erhaltene schlammige braune Rückstand mittels ${}^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei werden zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von 460 ppm und 334 ppm erhalten, die eine relative Intensität von 1 : 3 haben. Das erste Signal kann dem Diselenid **12** zugeordnet werden. Das zweite Signal gehört zu einer noch unbekannten Substanz.

Die Reinigung des nach der Reaktion erhaltenen Rückstandes durch Waschen mit n-Pentan liefert einen braunen Feststoff, der spektroskopisch untersucht wird.

Im ${}^{77}\text{Se}$ -Spektrum ist nur ein einzelnes Signal zu erkennen. Es liegt bei einer chemischen Verschiebung von 334 ppm und scheint dem einen zu entsprechen, welches auch schon bei der Reaktion von vier Tagen Dauer aufgetreten ist.

Im ^1H -Spektrum zeigen sich zwei Signalgruppen vom Verhältnis 2:1 der Integrale im Bereich der aromatischen Protonen des NMR-Spektrums. Im Alkylbereich werden drei gleich große Singulets beziehungsweise Signalgruppen beobachtet (vgl. Abbildung 4.9.2).

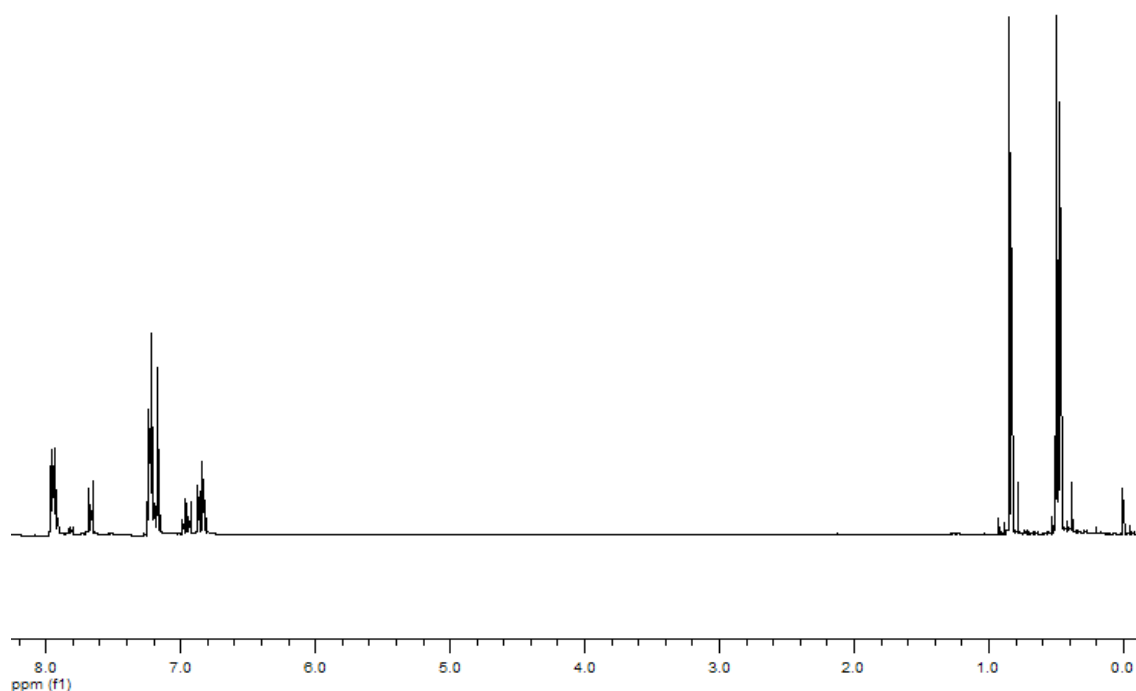


Abbildung 4.9.2: Protonen-NMR des Produktes nach 3 Stunden Reaktionsdauer

Weitere Untersuchungen durch HMBC- und HSQC-NMR-Spektren ergeben eine Prochiralität im Molekül. So kann gezeigt werden, dass zwei der drei Signale im Alkylbereich des Spektrums an ein gemeinsames quartäres Kohlenstoff-Atom gebunden sind. Dieses Kohlenstoff-Atom ist, wie sich an der chemischen Verschiebung von 17,9 ppm erkennen lässt, sp^3 -hybridisiert. Das dritte Signal scheint auf den ersten Blick keine Korrelation mit den beiden anderen zu haben. Weiterhin kann gezeigt werden, dass dieses dritte Signal zu den kleineren Signalen im aromatischen Bereich gehört, da es im HMBC-Spektrum entsprechende Kreuzpeaks gab.

Es ergibt sich daraus folgendes Bild, dass die gebildete Substanz folgende Charakteristika besitzt: zwei Phenyl dimethylsilylgruppen sind an ein gemeinsames quartäres Kohlenstoff-Atom gebunden; die einzelne Phenyl dimethylsilylgruppe wechselwirkt nicht mit den anderen im NMR.

Weiterhin muss noch ein Selen-Atom vorhanden sein. Dessen chemische Verschiebung lässt mutmaßen, dass es nicht an zwei Silylgruppen gebunden ist, da die Verschiebung zu weit im hohen Feld beobachtet wird. Es besteht die Möglichkeit, dass eine Silylgruppe an das Selen-Atom gewandert ist. Dass Silylgruppen an sich zur Migration neigen, wurde schon in der Literatur beschrieben.^[74] Das noch vorhandene Iod könnte nun wiederum die freie Stelle am quartären Kohlenstoff besetzt haben. Abbildung 4.9.3 zeigt die postulierte Struktur.

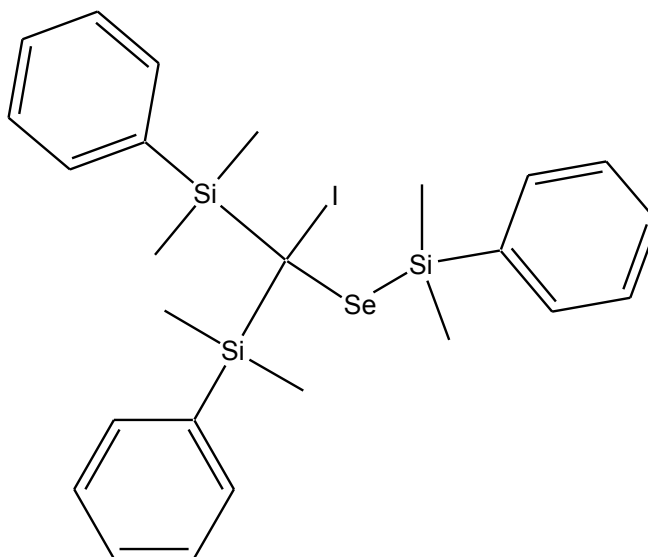


Abbildung 4.9.3: Postulierte Struktur eines Isomers des Iodselans $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeI}$

Das Massenspektrum der Substanz weist unterschiedliche Fragmente auf. Identifiziert werden konnte dabei Benzol ($m/z = 73,1$), Phenyl dimethylsilyl ($m/z = 135,1$), $(\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{CSe}$ ($m/z = 362,0$), $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSe} - \text{Benzol}$ ($m/z = 419,0$) und $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSe}$ ($m/z = 497,1$). Der Molpeak konnte nicht beobachtet werden.

Eine vorgenommene C,H-Analyse ergibt, dass in der Substanz der Anteil an Kohlenstoff 44,70 % beträgt. Der Anteil an Wasserstoff beträgt 5,29 %. Die theoretischen Werte sind 48,15 % für Kohlenstoff und 5,33 % für Wasserstoff, wenn man die postulierte Substanz betrachtet. Die gleiche Substanz ohne Iod würde 60,45 % Kohlenstoff enthalten und 6,70 % Wasserstoff. Ein Selenoketon wiederum hätte einen Kohlenstoffanteil von 56,48 % und einen Wasserstoffanteil von 6,13 %.

Die Abweichung von den theoretischen Werten kann durch Verunreinigungen in der Substanz erklärt werden, die in den NMR-Spektren zu erkennen sind.

4.9.3 Reaktion von 7 mit elementarem Iod

Da es nicht möglich ist, das Iodselan aus den Triselenid zu gewinnen, muss ein anderer Weg für seine Darstellung gefunden werden. Zur Aktivierung des am Kohlenstoff gebundenen Selenatoms wurde, wie auch schon bei der Darstellung des Iodsulfans, das entsprechende Lithiumselenolat in situ dargestellt und mit einem Äquivalent elementaren Iods umgesetzt.

Die Untersuchung des erhaltenen braunen Rückstandes durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie ergibt drei Signale bei 916 ppm, 646 ppm und 337 ppm. Dabei ist das mittlere Signal auch das mit der größten Intensität. Durch Vergleich mit dem TsiSeI , welches eine Verschiebung von 652 ppm aufweist^[71], kann dieses dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Das letzte Signal ist auch schon bei beiden Reaktionen des Triselenids mit Iod aufgetreten.

Da in diesem Fall aber kein Triselenid für die Reaktionsführung verwendet wird, kann dieses Produkt nur aus dem Zerfall des Iodselans resultieren. Dementsprechend kann man vermuten, dass auch bei den anderen beiden Reaktionen zu Beginn das gewünschte Iodselan gebildet worden ist. Da es sich aber, wie schon erwähnt, um Gleichgewichtsreaktionen handelt, zu jeder Zeit freies Iod in der Lösung vorhanden ist, welches wiederum mit den Zwischenstufen reagieren kann und sperrige Silylgruppen eine Neigung zur

intramolekulare Wanderung haben, können zahlreiche Nebenreaktionen stattfinden (vgl. Abbildung 4.9.4).

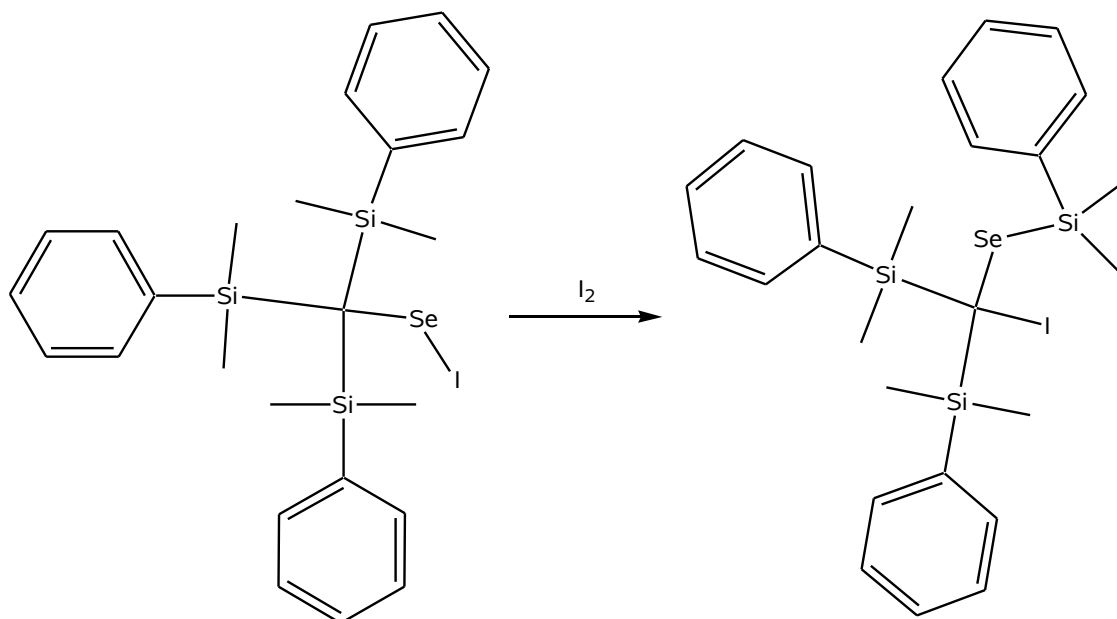


Abbildung 4.9.4: Möglicher Zerfall von Iodselan 8

4.9.4 Möglicher Zerfallsweg des Iodselans

Anders als erhofft ist das Iodselan 8 nicht so stabil, dass es in reiner Form erhalten werden und untersucht werden kann. Aus den einzelnen Reaktionen kann ein vermutlicher Zerfallsweg des Iodselans beschrieben werden, der in Abbildung 4.9.5 verdeutlicht wird. Nach der Bildung des Iodselans findet im ersten Schritt eine Silylgruppen- und Iodwanderung statt, die als Endprodukt die Verbindung 13 hat. Diese wiederum kann bei entsprechend langer Reaktionsdauer weiterreagieren.

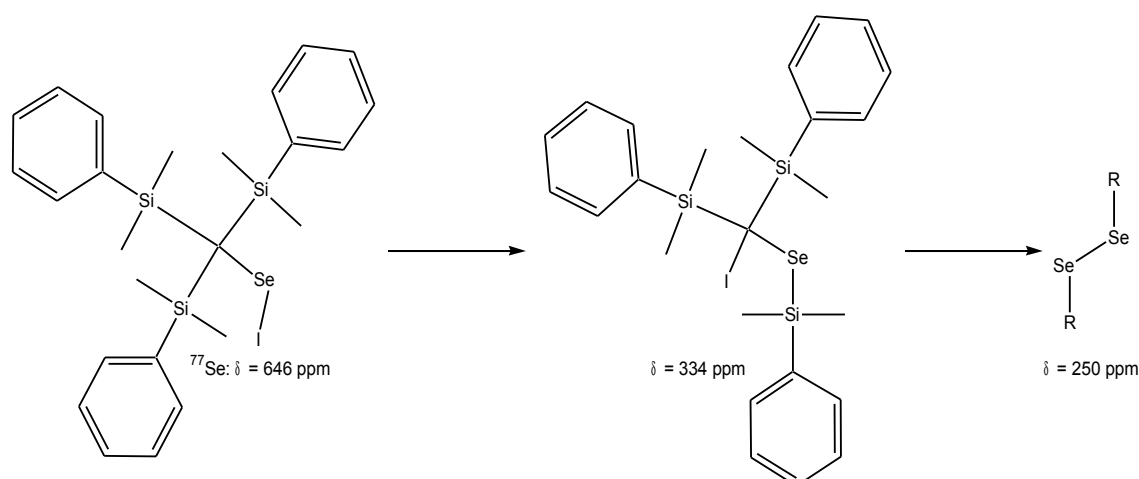


Abbildung 4.9.5: Möglicher Zerfallsweg von 8

Auf diese Weise ist es möglich, dass man, je nach Dauer und Reaktionsweg, entweder das (teils schon zerfallene) Iodselan 8, die Zwischenverbindung 13 oder das Diselenid erhält.

4.10 Reaktionen von Lithium-diisopropylamido- [bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan 16

4.10.1 Einführung

Auf der Suche nach einer Methode zur Darstellung von „ungesättigten“ PNP-Liganden ($R_2C=P-NR'-P=CR_2$) wählte R. Guerrero Gimeno aus dem Arbeitskreis von Professor du Mont während seiner Dissertation unter anderem den Weg der Umsetzung von Aminophosphaalkenen mit Lithiumalkylen.^[75] So war bis dahin bekannt, dass die Metallierung eines Amino(imino)phosphans mit n -Butyllithium mit anschließender Reaktion eines Äquivalents Chloriminophosphans zu einem 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-dipentadien führt (vgl. Abbildung 4.10.1).^[76]

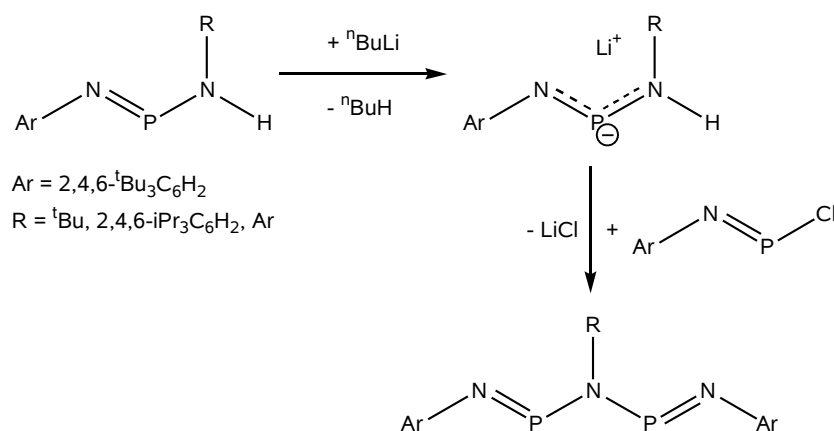


Abbildung 4.10.1: Synthese eines 1,3,5-Triaza-2,4-diphospha-1,4-pentadiens nach Niecke^[76]

Aufgrund dieser Tatsache wurden analoge Reaktionen von Aminophosphaalkenen mit unterschiedlichen Alkylolithiumverbindungen und anschließender Zugabe von Chlorphosphaalken durchgeführt. Die dazugehörige Synthesestrategie ist in Abbildung 4.10.2 dargestellt.

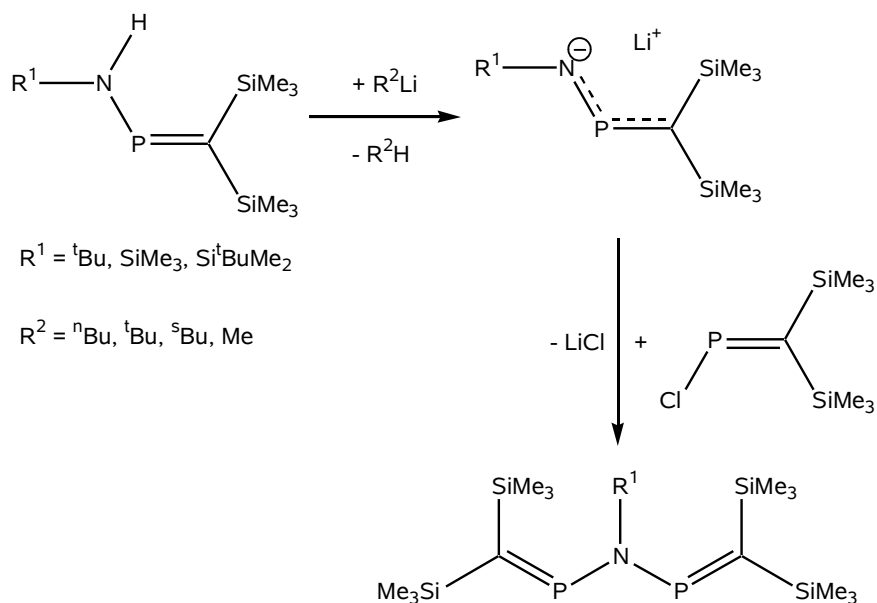


Abbildung 4.10.2: Synthesestrategie für stickstoffverbrückte Biphosphaalkene^[75]

Die gewünschte N-Deprotonierung durch die Alkylolithiumverbindungen findet allerdings nicht statt. Vielmehr wird ein nucleophiler Angriff des Alkyl-Restes am Phosphor

beobachtet, der bei weiterer Umsetzung mit Chlorphosphaalken eine Umaminierung unter Bildung von schon bekannten Alkylphosphanen und Aminophosphaalkenen zur Folge hat (vgl. Abbildung 4.10.3).

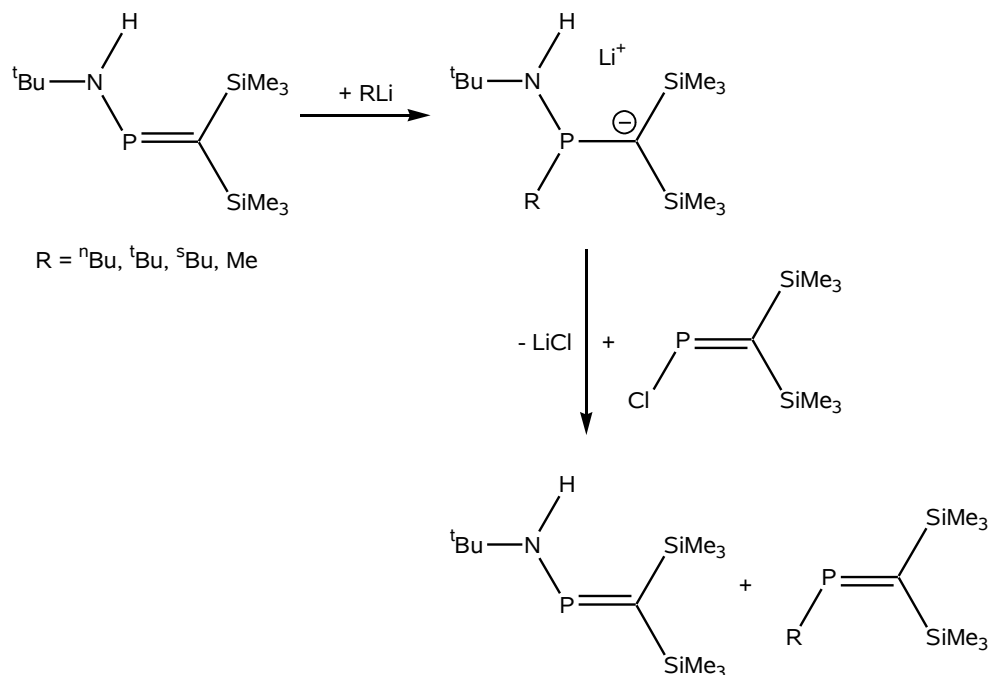


Abbildung 4.10.3: Tatsächlicher Reaktionsverlauf nach der Metallierung eines Amino-phosphaalkens mit Alkyl lithiumverbindungen und anschließender Zugabe eines Chlorphosphaalkens^[75]

Es soll in dieser Arbeit nun untersucht werden, ob sich dieses Verhalten auch für die Gewinnung neuer Thio- und Selenverbindungen ausnutzen lässt, die nicht mehr nur durch einen großen apolaren Rest stabilisiert werden sondern auch noch eine polare Gruppe tragen, die eine Löslichkeit in Wasser fördern kann.

4.10.2 Reaktion mit elementarem Selen

Im ersten Schritt soll untersucht werden, ob und wie selektiv das lithiierte Aminophosphaalken mit elementarem Selen reagiert.

Dazu wird die frisch hergestellte Lösung von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in THF bei -50 °C mit einem Äquivalent grauem Selen versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei -50 °C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Tage gerührt. Nach dieser Zeit ist die anfänglich rote Lösung orange-gelb gefärbt und klar.

Da eine Isolierung der Verbindung nicht gelungen ist, erfolgt die Charakterisierung mittels ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie.

Im ^{31}P -Spektrum sind drei Hauptsignale zu erkennen.

$\delta = 27,34 \text{ ppm}$ (d, $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 1,6 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 599 \text{ Hz}$)

$\delta = 7,76 \text{ ppm}$ (s, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 541 \text{ Hz}$)

$\delta = -1,21 \text{ ppm}$ (s, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 534 \text{ Hz}$)

Zudem befinden sich noch zahlreiche weitere Signale im Bereich zwischen 50 und 0 ppm. Unter diesen befindet sich allerdings keines, welches auch noch eine P-P-Kopplung von 1,6 Hz aufweist. Auch ein verbreitertes Signal ist nicht zu erkennen, aus diesem man auf eine Korrelation schließen könnte. Trotzdem ist das Signal bei 27,34 ppm als Dublett zu erkennen, da auch die beobachteten Satelliten eine Aufspaltung von 1,6 Hz aufweisen. Einige der noch in diesem Bereich vorkommenden Signale besitzen Se-Satelliten. Ihre Intensitäten kommen aber nicht über ein Sechstel der des schwächsten Hauptsignals hinaus.

Im ^{77}Se -Spektrum ist ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von 95 ppm zu erkennen. Es ist ein Dublett mit einer Kopplungskonstanten von $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 534 \text{ Hz}$. Damit ist es das Selenatom, welches an das Phosphoratom bei einer chemischen Verschiebung von -1,21 ppm gebunden ist. Weitere Signale können nicht beobachtet werden.

Eine genaue Zuordnung der erhaltenen Signale zu spezifischen Verbindungen ist nicht möglich, da nicht genug Daten zur Verfügung stehen. Es kann aber angenommen werden, dass das gewünschte Produkt auch geladen ist (vgl. Abbildung 4.10.4).

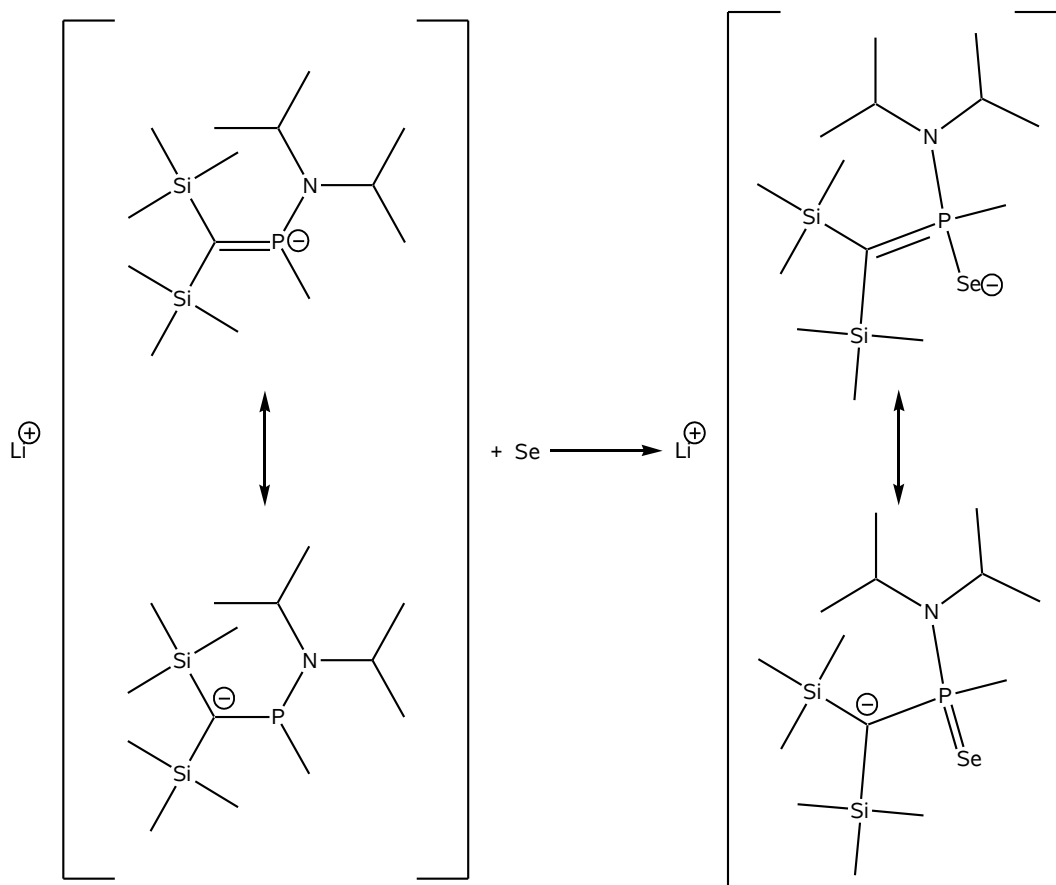


Abbildung 4.10.4: Möglicher Reaktionsweg von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit elementarem Selen

Daher sollte eine Beobachtung eines Signals im ^{77}Se -Spektrum aufgrund der geringen Konzentration von ^{77}Se -Kernen, ihrer eher schlechten Empfindlichkeit und der vorhandenen delokalisierten Ladung schwierig sein, so lange nicht über einen langen Zeitraum gemessen wird, um die Nachteile wieder aufzuheben.

Somit kann zum einen von den beobachteten Signalen im ^{31}P -Spektrum das bei 27,34 ppm definitiv ausgeschlossen werden, da im gewünschten Produkt nur ein Phosphor-

tom vorhanden sein sollte. Von den beiden übrigen ist das bei einer Verschiebung von 7,76 ppm wahrscheinlicher als das bei -1,21 ppm. Aufgrund der zu erwartenden Linienverbreiterung im ^{77}Se -Spektrum durch die Möglichkeit zur Ausbildung mesomerer Grenzstrukturen und der damit nicht eindeutig lokalisierbaren negativen Ladung sollte ein entsprechendes Signal im ^{77}Se -Spektrum schwer bis gar nicht zu finden sein. Dies ist für das Signal im tieferen Feld des ^{31}P -Spektrums gegeben.

Es ist also nötig, einen Weg zu finden, die geladene Spezies in eine ungeladene umzuändern, ohne dass die gebildete Phosphor-Selen-Bindung wieder verloren geht.

4.10.3 Weitere Umsetzung mit Essigsäure

Die einfachste Methode zur Derivatisierung des mit Selen umgesetzten Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans ist der Austausch des Lithium-Kations gegen ein Proton. Dadurch soll sowohl erreicht werden, dass die Substanz nach außen ungeladen ist, als auch eine Lokalisierung der Bindungen im Molekül vorherrscht. Beides würde eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie erleichtern.

Dazu wird im NMR-Rohr eine auf -50 °C abgekühlte Lösung des selenierten Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans mit wenigen Tropfen Essigsäure versetzt, vorsichtig gut vermischt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit nimmt die Lösung einen gelben Farbton an, und es scheidet sich ein farbloser Feststoff ab.

Im ^{31}P -Spektrum sind drei Hauptsignale zu erkennen.

$\delta = 20,38 \text{ ppm}$ (d, $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,2 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 663 \text{ Hz}$)

$\delta = 9,78 \text{ ppm}$ (d, $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,1 \text{ Hz}$, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 654 \text{ Hz}$)

$\delta = -12,41 \text{ ppm}$ (s, $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 697 \text{ Hz}$)

Die zusätzlich zu den drei Hauptsignalen vielen weiteren Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm besitzen teilweise Se-Satelliten oder Multipllett-Charakter. Ihre Intensitäten sind aber sehr klein im Vergleich zu den drei Hauptsignalen. Möglich für ihr Zustandekommen ist ein Überschuss an Essigsäure und eine damit verbundene Koordination von einem oder mehreren Molekülen an **18** über eine Wasserstoffbrücke (vgl. Abbildung 4.10.5).

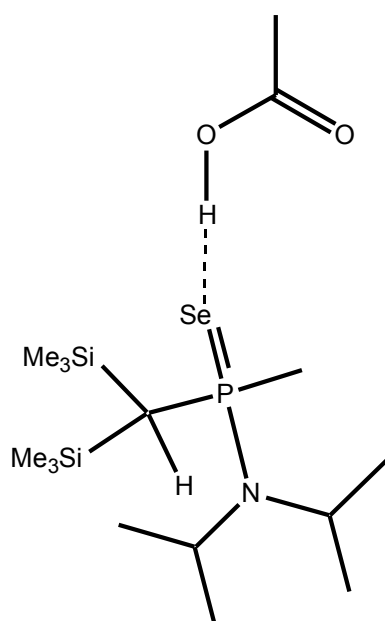


Abbildung 4.10.5: Mögliche Koordination eines Molekül Essigsäure an **18**

Das ^{77}Se -Spektrum zeigt drei Signale.

$\delta = -157 \text{ ppm}$ (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 654 \text{ Hz}$)

$\delta = -160 \text{ ppm}$ (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 663 \text{ Hz}$)

$\delta = -267 \text{ ppm}$ (s, $^1J_{\text{Se,P}} = 697 \text{ Hz}$)

In diesem Fall lassen sich alle drei Signale des ^{77}Se -Spektrums den drei gefundenen Signalen aus dem ^{31}P -Spektrum zuordnen. Dabei kann davon ausgegangen werden, dass in

der gewünschten Verbindung nur ein Phosphoratom vorkommt. Somit gehören die beiden ersten Signale im positiven Bereich des Spektrums nicht zur Zielverbindung.

Einzig das letzte Signal bei -12,41 ppm, welches seine Entsprechung im ^{77}Se -Spektrum bei -267 ppm hat, könnte dem gewünschten Produkt zugeordnet werden, wenn dies durch weitere spektroskopische Daten gesichert werden kann. Abbildung 4.10.6 zeigt mögliche Produkte dieser Reaktion.

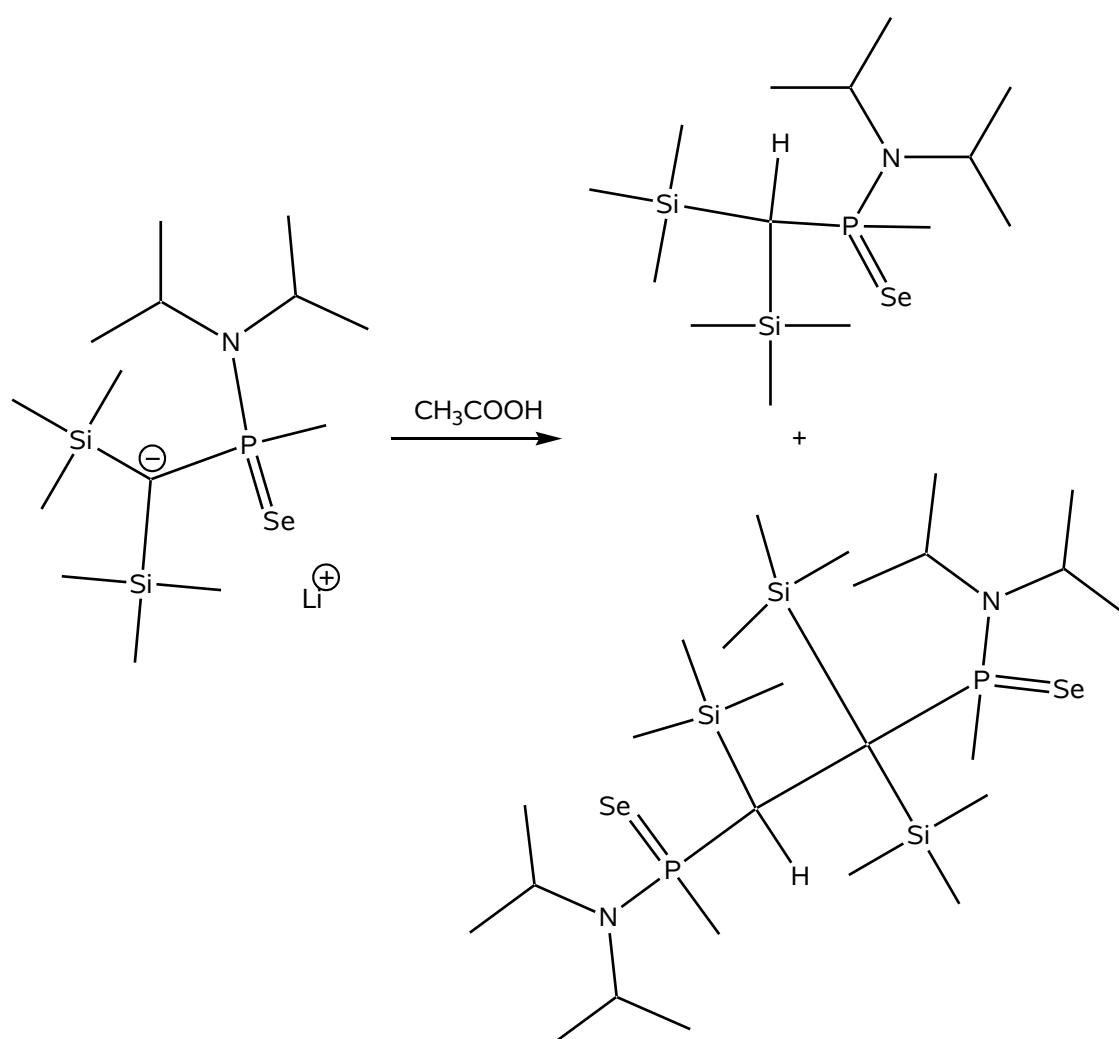


Abbildung 4.10.6: Mögliche Reaktion des selenierten Aminophosphaalken-Anions mit Essigsäure

Neben der Zielverbindung ist noch ein weiteres Produkt entstanden, welches über zwei nicht gleiche Phosphoratome verfügt, die aufgrund der kleinen Kopplung von nur 3,2 Hz nicht direkt aneinander gebunden sind sondern über mehrere Bindung miteinander wechselwirken.

4.10.4 Weitere Umsetzung mit Ammoniumchlorid

Im folgenden soll untersucht werden, ob es möglich ist, eine Protonierung des Anions auch durch das weniger saure Ammoniumchlorid zu erreichen.

Dazu wird im NMR-Rohr eine auf -50 °C abgekühlte Lösung des selenierten Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans mit wenigen Kristallen Ammoniumchlorid versetzt, vorsichtig gut vermischt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit ist keine sichtbare Veränderung des Reaktionsgemisches zu erkennen.

Im ^{31}P -Spektrum sind wieder drei Hauptsignale zu erkennen.

$$\delta = 21,58 \text{ ppm (d, } ^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4 \text{ Hz, } ^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 666 \text{ Hz)}$$

$$\delta = 9,62 \text{ ppm (d, } ^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4 \text{ Hz, } ^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 659 \text{ Hz)}$$

$$\delta = -1,07 \text{ ppm (s, } ^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 539 \text{ Hz)}$$

Auch in diesem Fall sind wieder viele weitere Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm vorhanden, die teilweise Se-Satelliten oder Multiplett-Charakter besitzen.

Das ^{77}Se -Spektrum zeigt drei Signale.

$$\delta = 104 \text{ ppm (d, } ^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 539 \text{ Hz)}$$

$$\delta = -157,6 \text{ ppm (d, } ^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 666 \text{ Hz)}$$

$$\delta = -158,4 \text{ ppm (s, } {}^1J_{\text{Se,P}} = 659 \text{ Hz)}$$

Auffällig ist, dass anscheinend wieder das gleiche Produkt mit zwei Phosphoratomen entstanden ist wie bei der Reaktion mit Essigsäure. Bis auf kleine Abweichungen in den spektroskopischen Daten, die bei diesen Größenordnungen im tolerablen Bereich liegen, sind die vier Werte aus den ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^{77}\text{Se}$ -Spektren identisch. Auch wenn man nichts über seine tatsächliche Struktur aussagen kann, kann man aber in diesem Fall davon ausgehen, dass es sich auch um die gleiche Substanz handelt.

Anders liegt der Fall bei den beiden anderen chemischen Verschiebungen in den beiden Spektren. Wäre es zu einer Protonierung des Anions gekommen, wie es im vorherigen Fall angenommen wird, hätten auch in diesem Fall die gleichen Werte für die chemischen Verschiebungen im ${}^{31}\text{P}$ - und ${}^{77}\text{Se}$ -Spektrum erscheinen müssen. Anstatt der erwarteten -12,41 ppm bei Phosphor und -267 ppm bei Selen, sind es jetzt -1,07 ppm beziehungsweise 104 ppm. Ein mögliches Reaktionsprodukt ist in Abbildung 4.10.7 dargestellt.

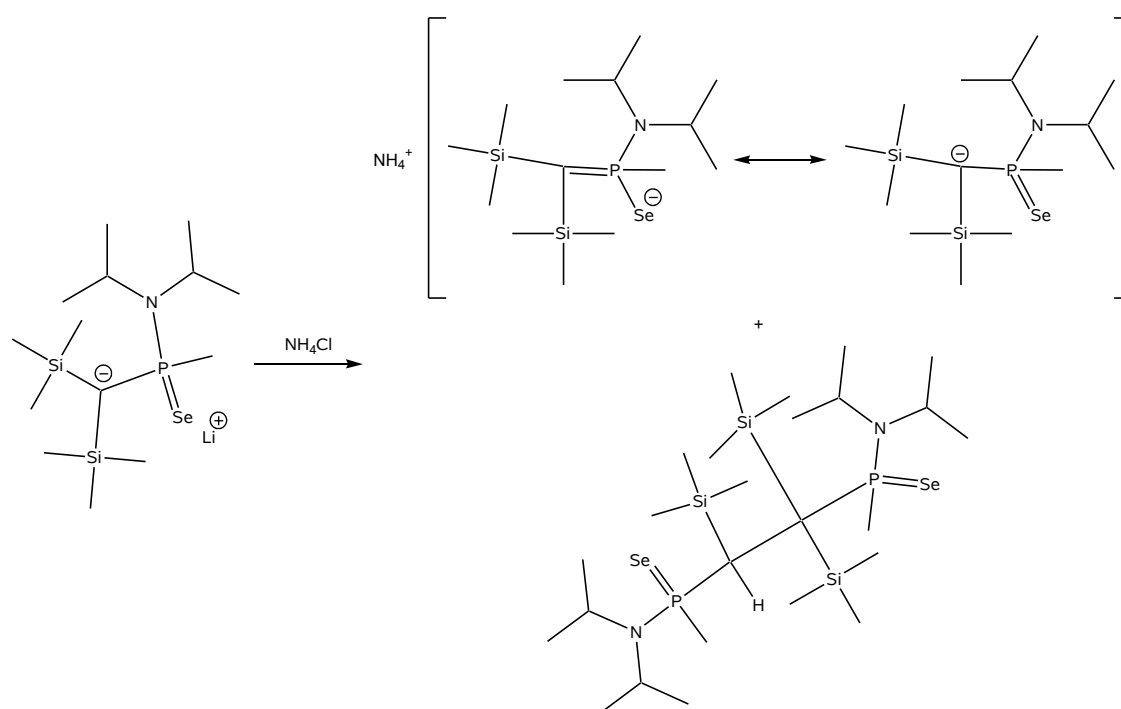


Abbildung 4.10.7: Mögliche Reaktion des selenierten Aminophosphaalken-Anions **8s** mit Ammoniumchlorid

4.10.5 Weitere Umsetzung mit Phenyltrimethylchlorsilan

Im folgenden soll untersucht werden, ob es möglich ist, einen sperrigen Silylrest anstatt des kleinen Protons in das selenierte Aminophosphaalken-Anion einzuführen, damit eine ungeladene Spezies entsteht.

Dazu wird im NMR-Rohr eine auf -50 °C abgekühlte Lösung des selenierten Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans mit wenig Phenyltrimethylchlorsilan versetzt, vorsichtig gut vermischt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei ist ein farbloser Feststoff aus der Lösung ausgefallen.

Im ^{31}P -Spektrum sind auch in diesem Fall wieder drei Hauptsignale zu erkennen.

$\delta = 22,48 \text{ ppm (d, } ^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4 \text{ Hz, } ^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 665 \text{ Hz)}$

$\delta = 10,39 \text{ ppm}$ (d, $^xJ_{P,P} = 3,4 \text{ Hz}$, $^1J_{P,Se} = 659 \text{ Hz}$)

$\delta = -12,16 \text{ ppm}$ (s, $^1J_{P,Se} = 706 \text{ Hz}$)

Auch in diesem Fall sind wieder viele weitere Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm vorhanden, die teilweise Se-Satelliten oder Multipllett-Charakter besitzen.

Das ^{77}Se -Spektrum zeigt drei Signale.

$\delta = -160,5 \text{ ppm}$ (d, $^1J_{Se,P} = 659 \text{ Hz}$)

$\delta = -161,5 \text{ ppm}$ (d, $^1J_{Se,P} = 665 \text{ Hz}$)

$\delta = -268 \text{ ppm}$ (s, $^1J_{Se,P} = 706 \text{ Hz}$)

Wie auch schon bei den beiden vorigen Reaktionen ist wieder das gleiche Produkt mit zwei Phosphoratomen entstanden. Dieses mal scheint außerdem auch noch das gleiche zweite Produkt entstanden zu sein wie bei der ersten Reaktion des selenierten Anions mit Essigsäure. Dies würde entweder bedeuten, dass es das in Abbildung 4.10.6 vorgeschlagene Produkt ist oder sich um eine komplett andere Verbindung handelt.

Das in allen Reaktionen auftretende Nebenprodukt scheint dabei eine Art Dimerisierungsprodukt zu sein. In diesem Fall ist Selen offenbar zum Teil ein Ein-Elektronen-Oxidationsmittel, welches die Anionen zu Radikalen oxidiert (vgl. Abbildung 4.10.8), die dann mit weiteren Anionen reagieren.

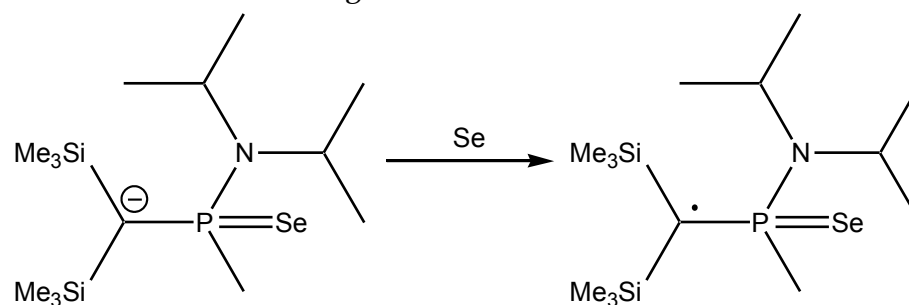


Abbildung 4.10.8: Oxidation des selenierten Anions durch Selen

Von Karsch et al.^[77] wurde bereits die oxidative Verknüpfung von Phosphinomethanidliganden an Titanocen- und Bismutzentren untersucht. Dabei kommt es, je nach Größe der verwendeten Reste, zur Bildung einer C-C-, C-P- oder P-P-Bindung (vgl. Abbildung 4.10.9).

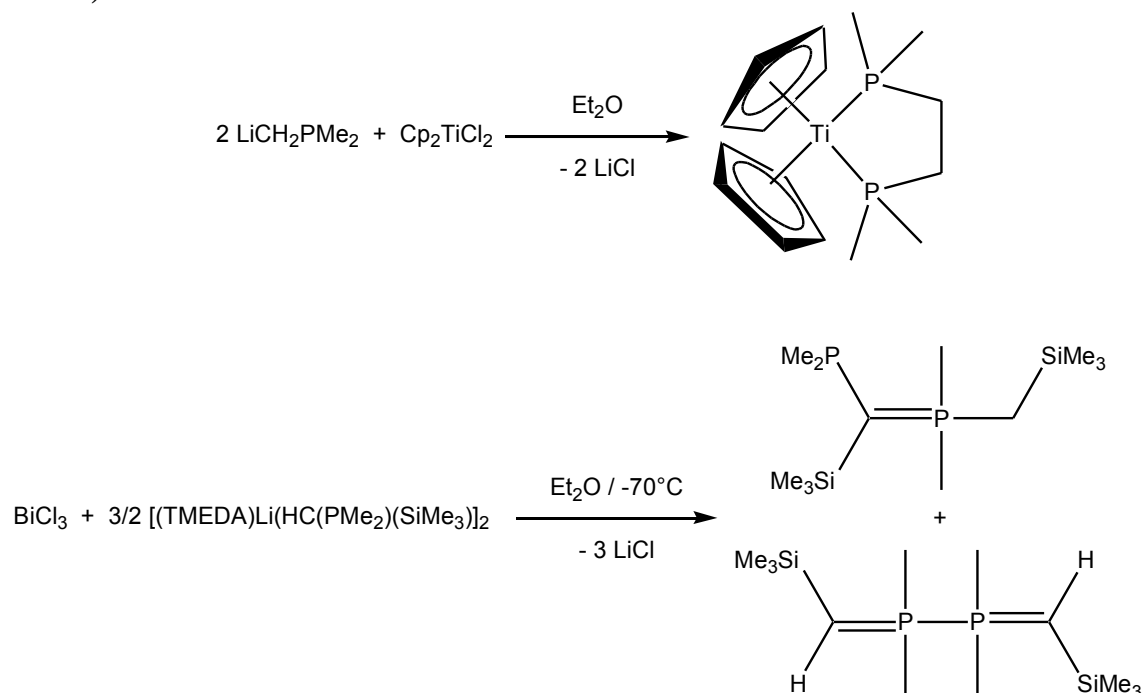


Abbildung 4.10.9: Oxidative Verknüpfung von Phosphinomethanidliganden an Titanocen- und Bismutzentren nach Karsch et al.^[77]

Da in dem hier beschriebenen Fall aber keine Möglichkeit besteht, eine P-C- oder P-P-Bindung auszubilden, bleibt nur noch die Möglichkeit einer C-C-Verknüpfung. Dies führt zu den kleinen beobachteten P-P-Kopplungen.

Die vermutliche Bildung eines Radikals während der Reaktion mit Selen führt zusätzlich noch zu der Annahme, dass das jeweils gebildete Produkt mit nur einem Phosphoratom nicht das gewünschte Produkt ist. Wie sich in späteren Versuchen herausstellt, ist die Bildung von **17** durch die Reaktion von P-Seleno-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3 , λ^5)-phosphoran **21a** mit Methyllithium wahrscheinlicher, da in Abwe-

senheit von elementarem Selen keine $1e^-$ -Oxidation stattfinden kann, die zu vielen unerwünschten Folgereaktionen führt (vgl. Kapitel 4.11.3).

4.10.6 Zusammenfassung

Wie sich gezeigt hat, ist die Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit elementarem Selen nicht sehr selektiv, da neben einigen wenigen Hauptprodukten auch noch eine ganze Reihe von Nebenprodukten auftreten.

Wird dieses Reaktionsgemisch wiederum mit Essigsäure, Ammoniumchlorid oder Phenyldimethylchlorsilan umgesetzt, bilden sich ein Produkt in allen drei Fällen, während sich zusätzlich noch bei der Reaktion mit Essigsäure beziehungsweise Phenyldimethylchlorsilan in beiden Fällen die gleichen Produkte bilden (vgl. Abbildung 4.10.10).

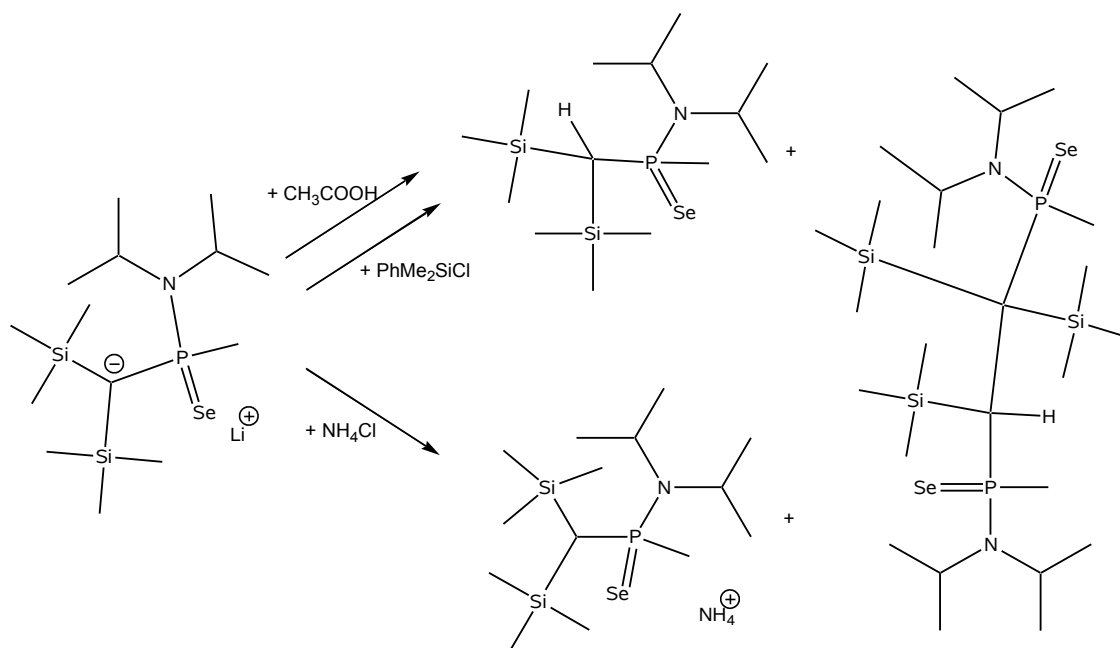


Abbildung 4.10.10: Postulierte Produkte bei der Reaktion von seleniertem Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Essigsäure/Phenyldimethylchlorsilan und Ammoniumchlorid

In Tabelle 4.10.1 sind die chemischen Verschiebungen der einzelnen Versuche zusammengefasst.

Tabelle 4.10.1: Vergleich der chemischen Verschiebungen von Phosphor und Selen bei der Reaktion von seleniertem Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Essigsäure, Phenyl dimethylchlorsilan und Ammoniumchlorid

		chemische Verschiebung		$^1J_{P,Se}$
		^{31}P	^{77}Se	
Reaktion mit	Essigsäure	-12,41 ppm	-267 ppm	697 Hz
	Phenyl dimethylchlorsilan	-12,16 ppm	-268 ppm	706 Hz
	Ammoniumchlorid	-1,07 ppm	104 ppm	539 Hz
Hauptprodukt der Selenierung von 16		-1,21 ppm	+95 ppm	543 Hz

Es ist deutlich zu sehen, dass bei den Reaktionen mit Essigsäure und Phenyl dimethylchlorsilan das (nahezu) gleiche Produkt neben dem bei allen drei Versuchen entstehenden Produkt mit zwei Phosphoratomen entsteht.

Bei der Reaktion mit Ammoniumchlorid resultiert ein anderes Produkt, welches strukturelle Ähnlichkeiten zum Edukt, dem selenierten Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan, aufweisen muss. Dieses hat eine chemische Verschiebung von -1,21 ppm im ^{31}P -Spektrum und 95 ppm im ^{77}Se -Spektrum. Es hat ausschließlich ein Kationentausch stattgefunden.

4.11 P-Seleno-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3 , λ^5)-phosphoran 21a

4.11.1 Darstellung

Um die Reaktivität von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan gegenüber elementarem Selen zu untersuchen wird bei Raumtemperatur eine THF-Lösung des Aminophosphaalkens über Nacht mit einem Äquivalent grauen Selen gerührt.

Während dieser Zeit verändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach rot, und die Lösung ist vollkommen klar. Eine Untersuchung der Reaktionslösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie ergibt einen fast vollständigen Umsatz des Eduktes. Neben einigen kleinen Signalen im Bereich des oxidierten Phosphors wurde ein großes bei 179,2 ppm mit Selsatelliten mit einer Kopplungskonstanten von 890 Hz gefunden. Zusätzlich kann noch etwas Edukt bei 310 ppm beobachtet werden. Im ^{77}Se -NMR-Spektrum wird bei 360 ppm ein Dublett beobachtet, welches die zugehörige Kopplungskonstante von 890 Hz besitzt. Beide Beobachtungen weisen auf das Vorhandensein einer Phosphor-Selen-Doppelbindung hin.

Da die aus Pentan erhaltenen Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnte die Molekülstruktur im Festkörper bestimmt werden (vgl. Abbildung 4.11.1).

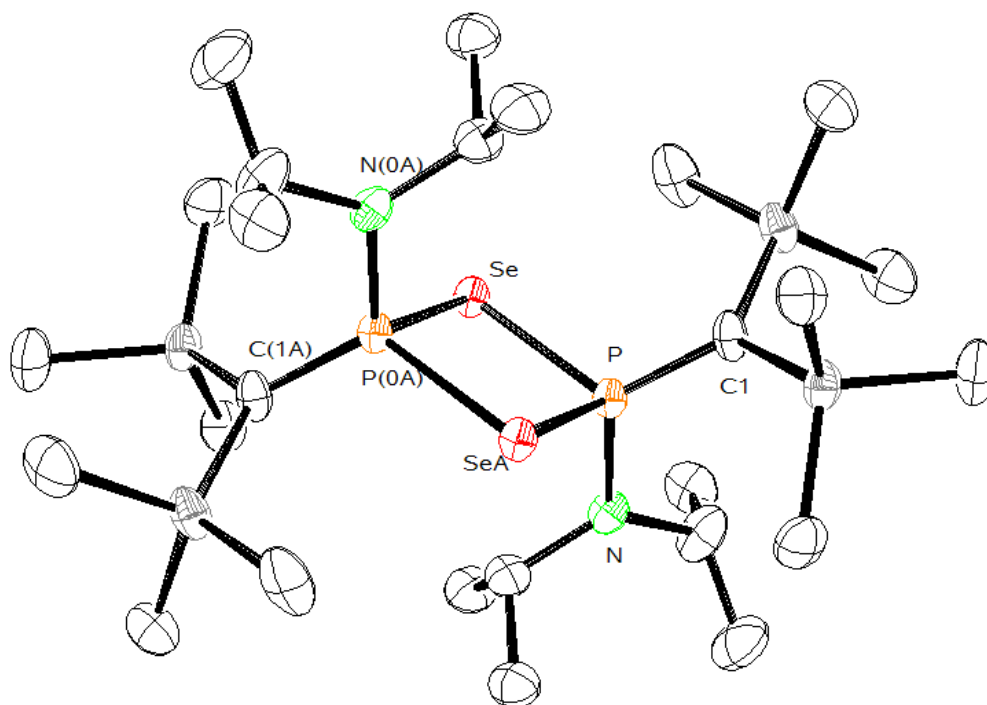


Abbildung 4.11.1: Festkörperstruktur von **21b**

Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und besitzt pro Zelle zwei Formeleinheiten und ist damit inversionssymmetrisch. Die Phosphor-Selen-Abstände bestragen 2,2819(7) und 2,2928(7) Å und sind damit etwas länger als die Summe der Kovalenzradien von Phosphor (1,1 Å) und Selen (1,17 Å) mit 2,27 Å.^[27] Die Winkel an den Selenatomen betragen jeweils 86,40(2)°, die Se-P-Se-Winkel betragen jeweils 93,60(2)°. Die Winkelsumme im Viereck P-Se-P(0A)-SeA beträgt 360°. Der Abstand zwischen Phosphor und Stickstoff beträgt 1,658(2) Å, der zwischen Phosphor und dem Kohlenstoff C(1) beträgt 1,661(3) Å.

Bemerkenswert ist, dass sich die Struktur im Festkörper von der in Lösung dahingehend unterscheidet, dass in Lösung fast ausschließlich Monomere vorliegen, da die NMR-Daten von Phosphor und Selen eindeutig auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hindeuten. Dies bedeutet, dass es sich einerseits nur um ein einfaches Spektrum des Typs AX handelt. Dies ist durch die jeweiligen Aufspaltungsmuster der Phosphor- und Selen-Kerne und die große P-Se-Kopplung gekennzeichnet. Im Festkörper liegt die Verbindung als Dimer vor. Läge sie auch in Lösung als Dimer vor, müsste auf der einen Seite die Kopplung deutlich kleiner sein, da nur noch eine Einfachbindung zwischen Selen und Phosphor vorliegt. Zudem müsste das Kopplungsmuster im ^{77}Se -Spektrum auf ein AA'X-System hindeuten, welches als Triplet zu erkennen wäre, da sich die beiden Phosphoratome minimal in ihrer chemischen Umgebung unterscheiden (vgl. Längen der einzelnen P-Se-Bindungen).

Aktuelle Untersuchungen an ähnlichen Systemen haben ergeben, dass bei einer Änderung der Silylgruppen vergleichbare Resultate zu erwarten sind.^{[78], [79]}

4.11.2 Reaktion von 21a mit Benzophenon

Die strukturelle Ähnlichkeit zwischen **21b** und Woollins' Reagenz (vgl. Abbildung 4.11.2) hat die Idee aufkommen lassen, dass eine ähnliche Reaktivität vorliegen könnte. Bekannterweise lassen sich Carbonyle mit Woollins Reagenz zu den entsprechenden Selenanaloga umsetzen.^[80]

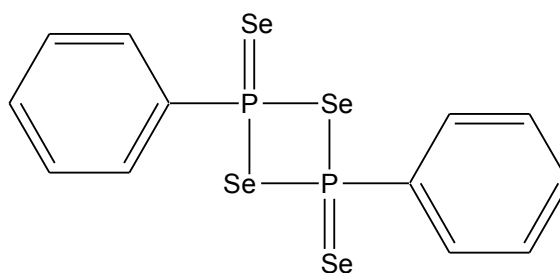


Abbildung 4.11.2: Woollins Reagenz

Zur Überprüfung dieser Annahme wird **21a** mit Benzophenon erst für vier Tage bei Raumtemperatur in Toluol gerührt und anschließend auf 60°C erwärmt. Dabei hellt sich die Lösung etwas auf und wird leicht trübe.

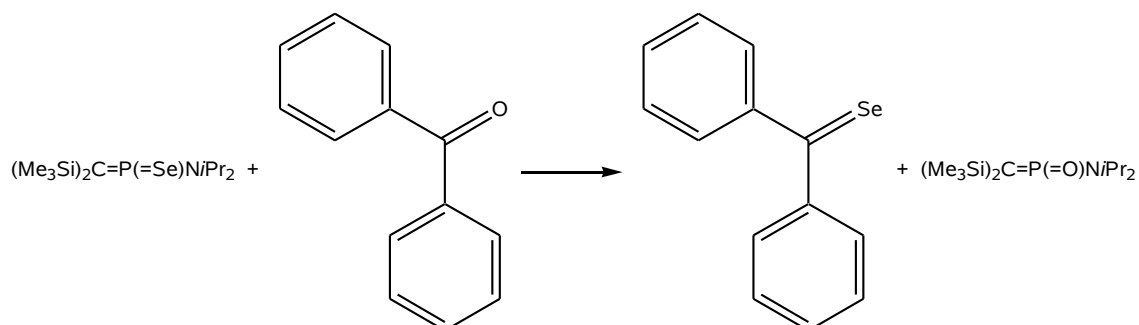


Abbildung 4.11.3: Mögliche Reaktion von **21a** mit Benzophenon

Die Bildung einer Se-analogen Benzophenon-Verbindung kann allerdings nicht beobachtet werden. Die zur Untersuchung verwendeten ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine Veränderung zum Edukt. Nur Signale von Zerfallsprodukten können beobachtet werden.

4.11.3 Umsetzung von 21a mit Methyllithium

An **21a** soll weiterhin untersucht werden, ob es sich genauso mit Organolithiumverbindungen umsetzen lässt wie die Stammverbindung Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan (**15**), welches nach der Lithiierung mit Selen umgesetzt wird. Eventuell werden bei dieser Art der Reaktionsführung die gleichen Produkte erhalten (vgl. Abbildung 4.11.4). Diese Form der Reaktionsführung mit Selenierung im ersten und Methyllithium-Zugabe im zweiten Schritt stellt möglicherweise einen selektiveren Weg dar.

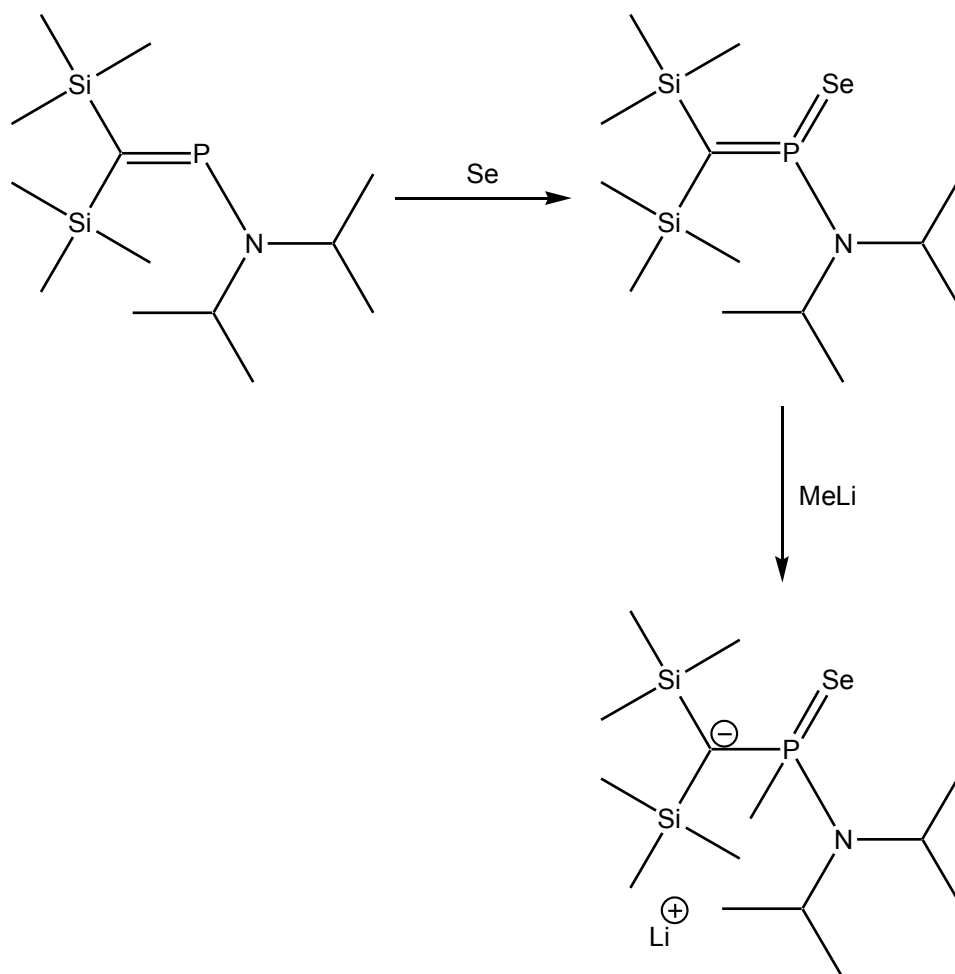


Abbildung 4.11.4: Synthesestrategie zur Bildung von **17**

Es wird eine Lösung von 21b in C_6D_6 bei Raumtemperatur im NMR-Rohr mit 0,1 ml 1,6 M Methyllithium-Lösung versetzt. Dabei tritt bei Durchmischung eine sofortige fast vollständige Entfärbung ein. Nach etwa 30 Minuten fällt weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von 0,1 ml THF wieder in Lösung gebracht wird. Da davon ausgegangen wird, dass die dargestellte Verbindung wenig stabil ist, erfolgt die Charakterisierung ausschließlich mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Das erhaltene Spektrum (vgl. Abbildung 4.11.5) zeigt nur ein einziges Signal bei einer chemischen Verschiebung von 42,57 ppm. Es sind Satellitensignale von Selen vorhanden, die eine Kopplungskonstante von 482,7 Hz aufweisen.

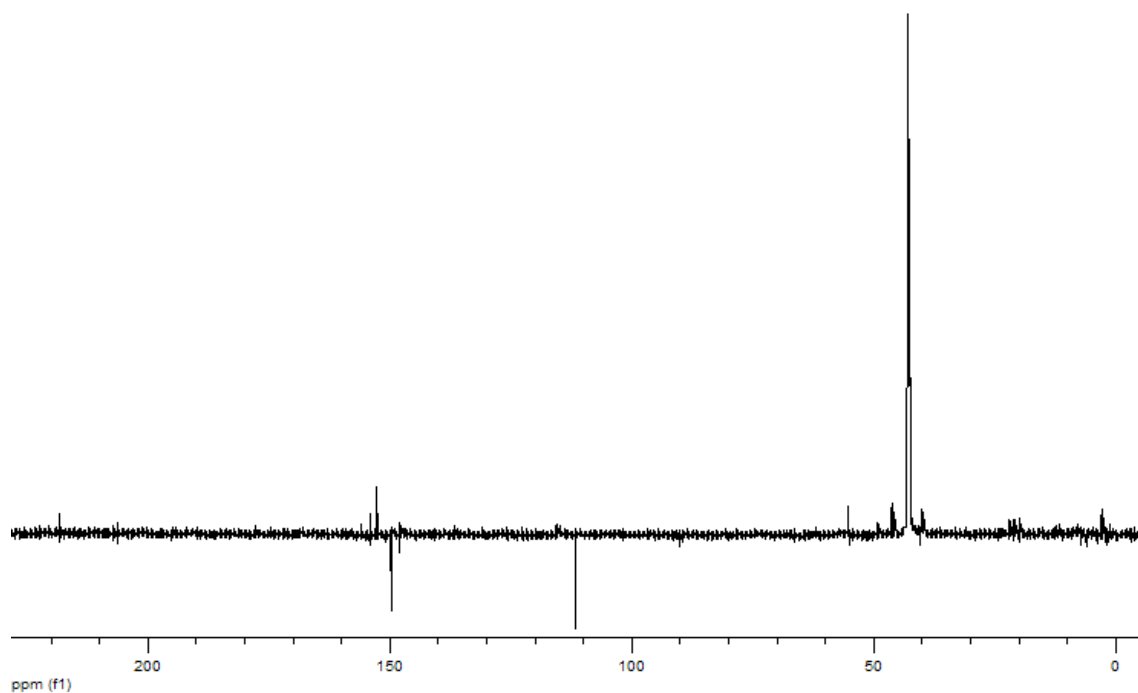


Abbildung 4.11.5: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von der Reaktion von **21a** mit Methyllithium

Die Reaktion von **16** mit elementarem Selen (vgl. Kapitel 5.10.1) hat zu einer Mischung aus einer Vielzahl von Verbindungen geführt, bei der drei Verbindungen den Hauptbestandteil liefern. Diese drei Verbindungen haben im ^{31}P -NMR chemische Verschiebungen von 27,34 ppm, 7,76 ppm und -1,21 ppm.

Das in dieser Reaktion erhaltene Produkt ist damit vollkommen unterschiedlich von den anderen drei. Da die Phosphor-Selen-Kopplung nun 482,7 Hz beträgt, kann aber davon ausgegangen werden, dass zwischen Phosphor und Selen nur noch eine Einfachbindung vorliegt mit Konzentration der negativen elektrischen Ladung am Selenatom oder am Kohlenstoffatom (vgl. Abbildung 4.11.6).

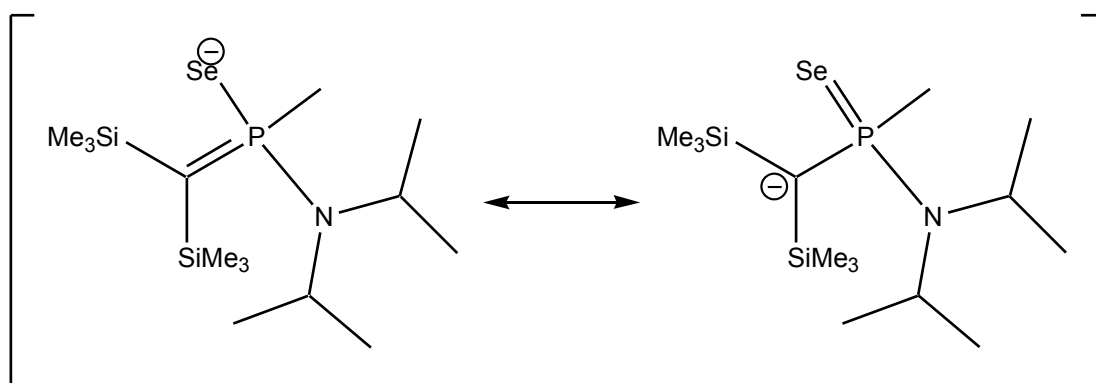


Abbildung 4.11.6: Mögliches Produkt nach der Reaktion von **21a** mit Methyllithium

Als Ergebnis würde Verbindung **17** vorliegen, welches bei der Reaktion von **16** mit Selen postuliert wurde. Ob und bei welcher Reaktion **17** tatsächlich entsteht, lässt sich anhand der wenigen spektroskopischen Daten nicht bestimmen.

Ungelöst ist dabei das Problem, warum die erhaltenen NMR-Daten so unterschiedlich sind, wenn das Aminophosphaalken erst mit Methyllithium und daran anschließend mit elementarem Selen umgesetzt wird.

4.11.4 Austausch eines Selenatoms gegen ein Sauerstoffatom in **21b**

Während die erhaltenen Kristalle bei Lagerung von -26°C unter Stickstoff stabil sind, reagiert die Lösung unter diesen Bedingungen mit den im Kolben vorhandenen Spuren von Wasser innerhalb mehrerer Monate. Dabei bilden sich kleine farblose Kristalle, die geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse sind (vgl. Abbildung 4.11.7).

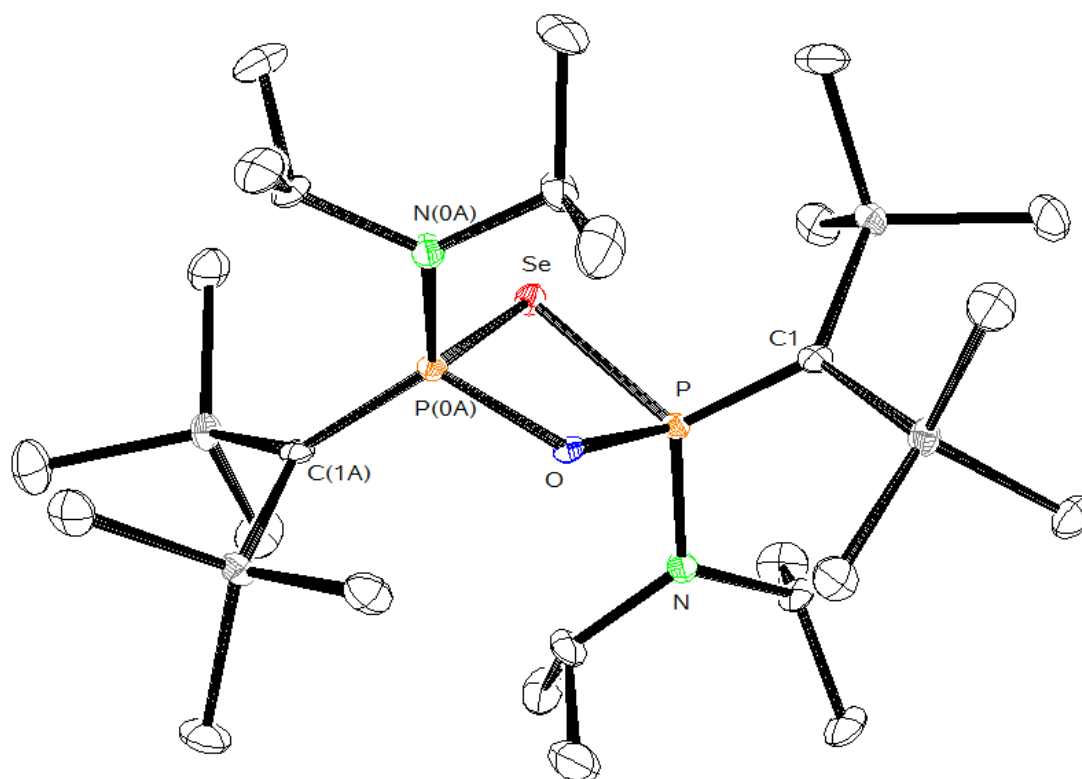


Abbildung 4.11.7: Festkörperstruktur von **23**

Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2$ und besitzt zwei Formeleinheiten pro Zelle. Der Phosphor-Selen-Abstand beträgt $2,2865(10)$ Å, der Phosphor-Sauerstoff-Abstand $1,647(2)$ Å und der Phosphor-Kohlenstoff-Abstand $1,650(4)$ Å. Der P-O-P#1-Winkel beträgt $111,8(2)^\circ$, der P-Se-P#1-Winkel $73,23(5)^\circ$ und der O-P-Se-Winkel $87,50(12)^\circ$. Der Torsionswinkel im aufgespannten Viereck beträgt 0° , was bedeutet, dass es vollkommen planar vorliegt. Sowohl die Winkel an den Phosphoratomen als auch am Selenatom haben sich durch den Austausch eines Selenatom gegen Sauerstoff stark verzerrt. Der Winkel am Phosphoratom hat sich um rund 6° verringert, während sich der P-Se-P-Winkel sogar um rund 13° verringert hat. Der C-P-N-Winkel beträgt $115,86(17)^\circ$, der C-P-Se-Winkel beträgt $116,13(14)^\circ$ und der C-P-O-Winkel beträgt

118,06(14)°. Gleichzeitig betragen die N-P-Se- und N-P-O-Winkel 113,06(12)° beziehungsweise 102,33(13)°. Damit ist eine starke Verzerrung der idealen Tetraederumgebung eines vierfach-koordinierten fünfwertigen Phosphoratoms vorhanden. Mit dieser Verbindung konnte erstmals die Molekülstruktur einer Verbindung mit P-Se-P-O-Ring erhalten werden.

Eine Untersuchung der Kristalle mittels NMR-Spektroskopie ist nicht gelungen, da sie nicht von den sie umgebenden Verunreinigungen getrennt werden konnten.

Da aber aus dem Vierring nur ein Selenatom gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht ist, kann davon ausgegangen werden, dass **21b** auch in Lösung zu einem sehr geringen Teil als Dimer vorliegt (vgl. Abbildung 4.11.8).

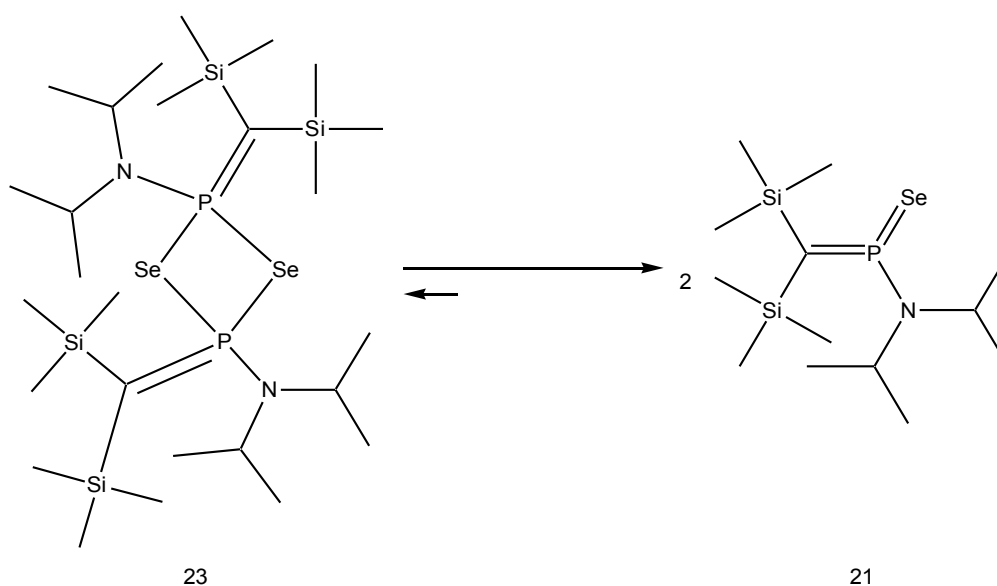


Abbildung 4.11.8: Gleichgewichtsreaktion von **21** in Lösung mit Schwerpunkt auf dem Monomer

Ein weiterer möglicher Bildungsmechanismus ist der Austausch des Selenatoms gegen ein Sauerstoffatom im Monomer mit anschließender Reaktion eines weiteren sich in Lösung befindlichen Monomer-Moleküls (vgl. Abbildung 4.11.9).

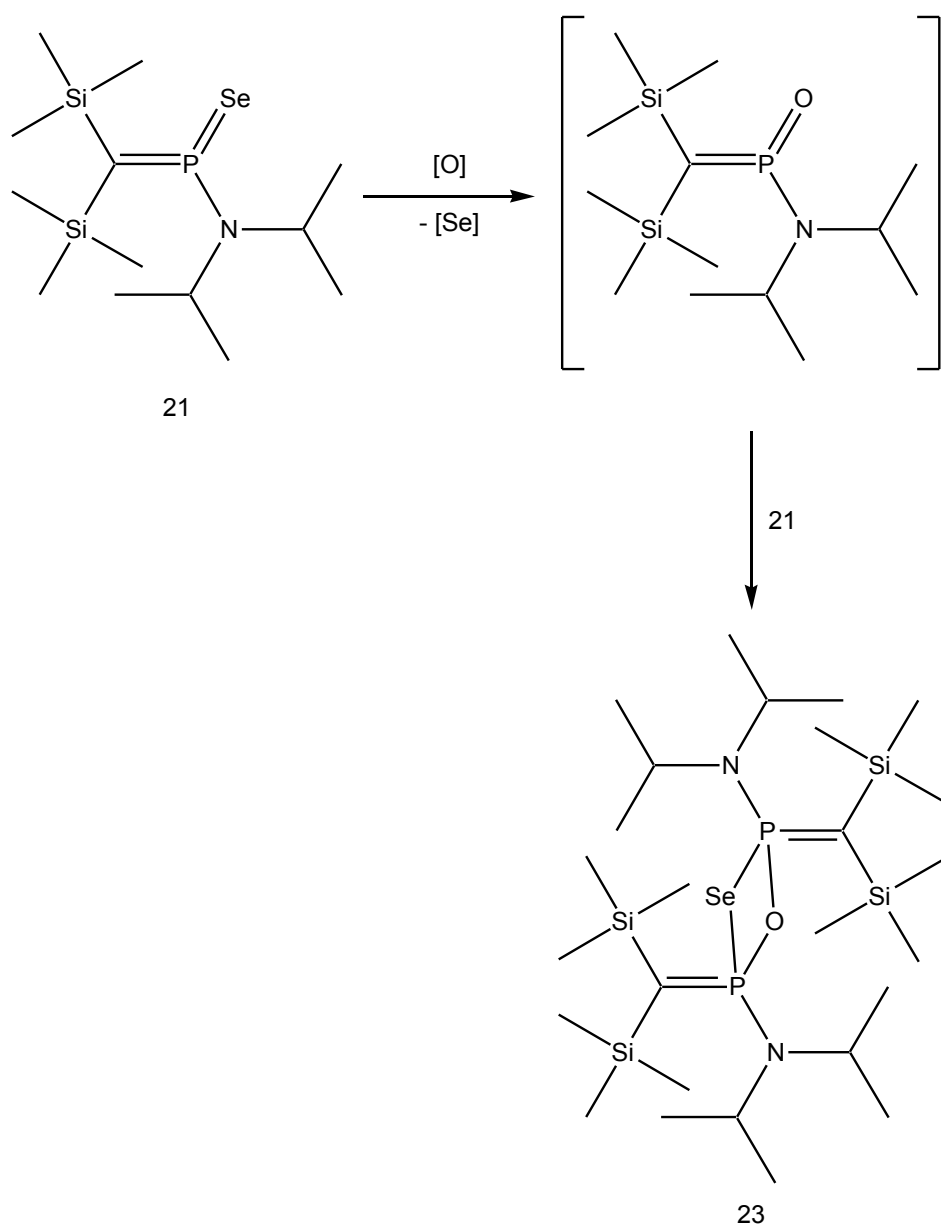


Abbildung 4.11.9: Ein möglicher Mechanismus für die Bildung von 23

4.12 Versuche zur Darstellung von P-Thio-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3 , λ^5)-phosphoran 22

4.12.1 Direkte Reaktion

Es soll im folgenden untersucht werden, ob es gelingt, auch mit elementarem Schwefel eine direkte Umsetzung des Aminophosphaalkens **15** zu erreichen. Dazu wurde zu einer Lösung von **15** in THF ein Äquivalent elementarer Schwefel gegeben und analog zur Selen-Reaktion über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Die Untersuchung der orangefarbenen Lösung mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie liefert ein Gemisch aus drei Substanzen, die eine Resonanz von 310,8 ppm, 70,5 ppm und 28,4 ppm aufweisen. Das Signal bei 310,8 ppm ist dem Edukt zuzuordnen und gleichzeitig das Signal mit der größten Intensität. Die zwei anderen Signale weisen eine relative Intensität von 0,17 und 0,55 auf. Sie konnten keiner Verbindung zugeordnet werden. Die gewünschte Zielverbindung sollte, sofern sie in Lösung auch monomer vorliegt, ebenfalls eine chemische Verschiebung im Bereich der analogen Selen-Verbindung aufweisen. Im Bereich zwischen 200 und 150 ppm sind aber keine entsprechenden Signale vorhanden.

Da die Geschwindigkeit der Reaktion mit Schwefel langsam ist, wurde die Reaktionslösung für ein Jahr in einem geschlossenen Kolben bei Raumtemperatur gelagert, um zu überprüfen, wie sie sich nach einer langen Zeit entwickelt hat. Außerdem sollte überprüft werden, ob sich in dieser Zeit die gewünschte Verbindung nachweisen lässt.

Die Untersuchung der Reaktionslösung findet wieder mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie statt. Das Signal bei 310,8 ppm vom Aminophosphaalken ist kaum noch zu erkennen. Neben einer Vielzahl von kleinen Signalen im Bereich zwischen 100 ppm und 0 ppm können zwei große Signale bei 89,8 ppm und 34,5 ppm im Verhältnis 2:1 ausgemacht werden (vgl. Abbildung 4.12.1). Beide können keiner Verbindung zugeordnet werden.

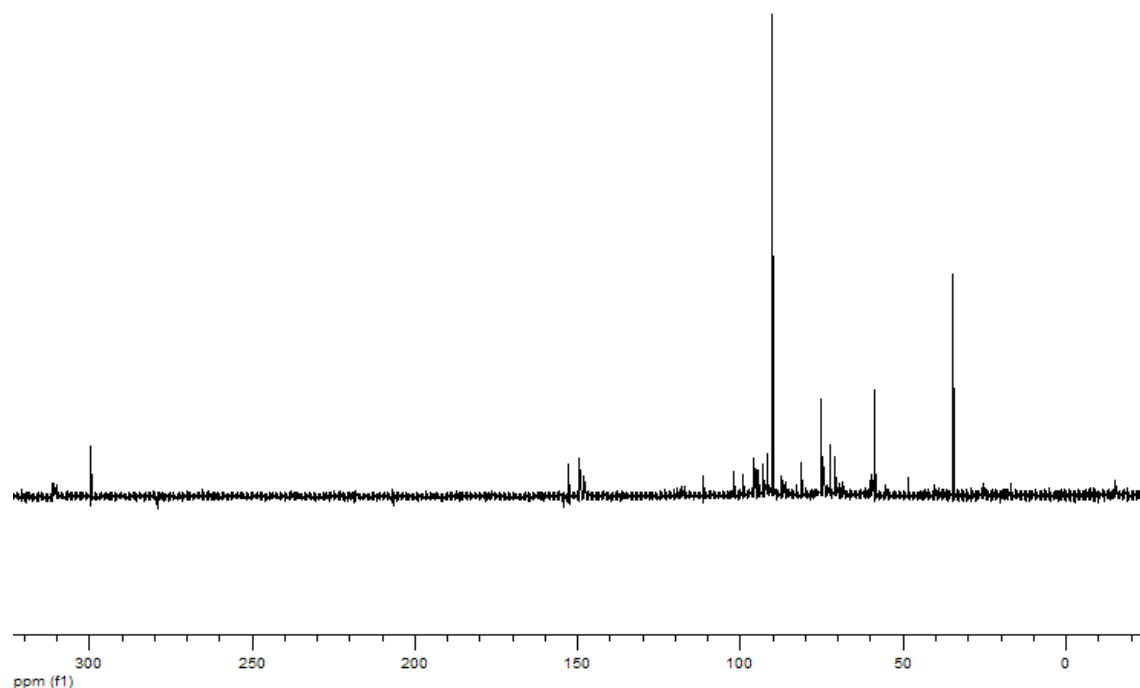


Abbildung 4.12.1: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **15** mit elementarem Schwefel

4.12.2 Reaktion von 21a mit Schwefel

Die direkte Reaktion von P-Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit elementarem Schwefel hat sich als nicht spezifisch und nicht steuerbar herausgestellt hat. Deshalb sollte untersucht werden, ob es möglich ist, das gewünschte Produkt durch einen Selen-Schwefel-Austausch der selenierten Verbindung zu erhalten (vgl. Abbildung 4.12.2).

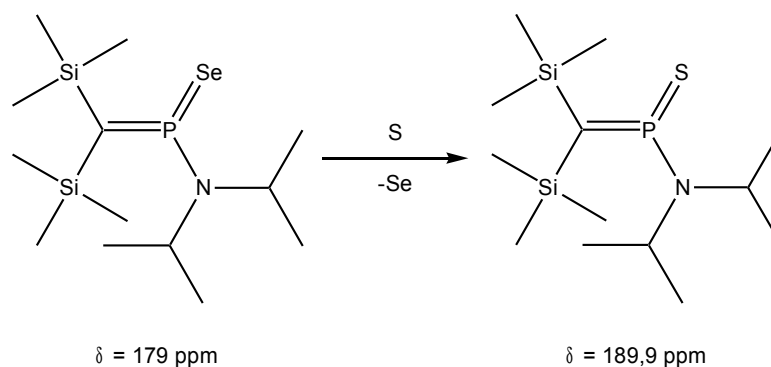


Abbildung 4.12.2: Bildung von **22** durch Selen-Schwefel-Austausch mit den chemischen Verschiebungen der jeweiligen Phosphoratome

Wird zu einer Lösung aus frisch hergestelltem **21a** ein Äquivalent Schwefel gegeben verfärbt sich die Lösung innerhalb der nächsten drei Stunden und wird dunkler. Außerdem fällt rotes Selen aus. Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wurde der Rückstand in Pentan aufgenommen. Die Charakterisierung erfolgte wieder mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Die Auswertung des Spektrums ergibt einen noch unvollständigen Umsatz der Selen-Verbindung durch das Auftreten des Signals bei 179 ppm. Das Signal bei 189,9 ppm kann dem mutmaßlichen gewünschten Produkt zugeordnet werden. Die beiden Signale bei 70,5 ppm und bei 28,4 sind auch schon bei der direkten Reaktion mit Schwefel beobachtet gewesen. Dabei handelt es sich vermutlich um Abbauprodukte der Zielverbindung. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 37,0 ppm tritt auch bei der Langzeituntersuchung auf. Da es nun schneller gebildet worden ist, ist anzunehmen, dass es sich bei der Bildung der Verbindung um eine durch die Anwesenheit von Selen beschleunigte Reaktion handelt.

4.12.3 Reaktion von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Schwefel in Gegenwart von 10 % Selen

Um zu überprüfen, ob die Reaktion mit Schwefel auch dann abläuft, wenn **21a** nicht in äquimolaren Mengen vorliegt, wird die Reaktion noch einmal in abgewandelter Form wiederholt.

Dazu wird **15** erst für zwei Stunden bei Raumtemperatur mit Schwefel gerührt, damit dieser in Lösung gehen kann. Erst dann wird ein Zehntel Äquivalent graues Selen dazu gegeben, um die Reaktion zu starten. Nachdem für fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt worden sind, wird der klebrige Rückstand in n-Pentan aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Im Spektrum (vgl. Abbildung 4.12.3) sind, neben einer Vielzahl von kleinen Signalen im Bereich zwischen 100 ppm und 0 ppm, die oxidierten Phosphor-Spezies zuzuordnen sind, weitere bekannte Signale zu erkennen. Das Signal bei $\delta = 310,7$ ppm kann dem noch unverbrauchten Aminophosphaalken zugeordnet werden. Bei $\delta = 189,6$ ppm ist das Signal der mutmaßlichen Zielverbindung **22** zu erkennen. Die Verbindung **21b** ist an dem Signal bei der chemischen Verschiebung von 179,2 ppm zu erkennen. Das Hauptsignal liegt bei einer chemischen Verschiebung von 28,2 ppm. Es ist bereits bei der Reaktion von **21a** mit Schwefel aufgetreten. Ein zusätzliches Signal bei -19,0 ppm kann einer unbekannten symmetrischen Verbindung mit P-P-Einfachbindung zugeordnet werden. Ein Signal bei etwa 35 ppm konnte in diesem Fall nicht beobachtet werden. Die Bildung der dazugehörigen Verbindung hat unter den gewählten Reaktionsbedingungen also entweder noch nicht stattgefunden oder konnte unterbunden werden.

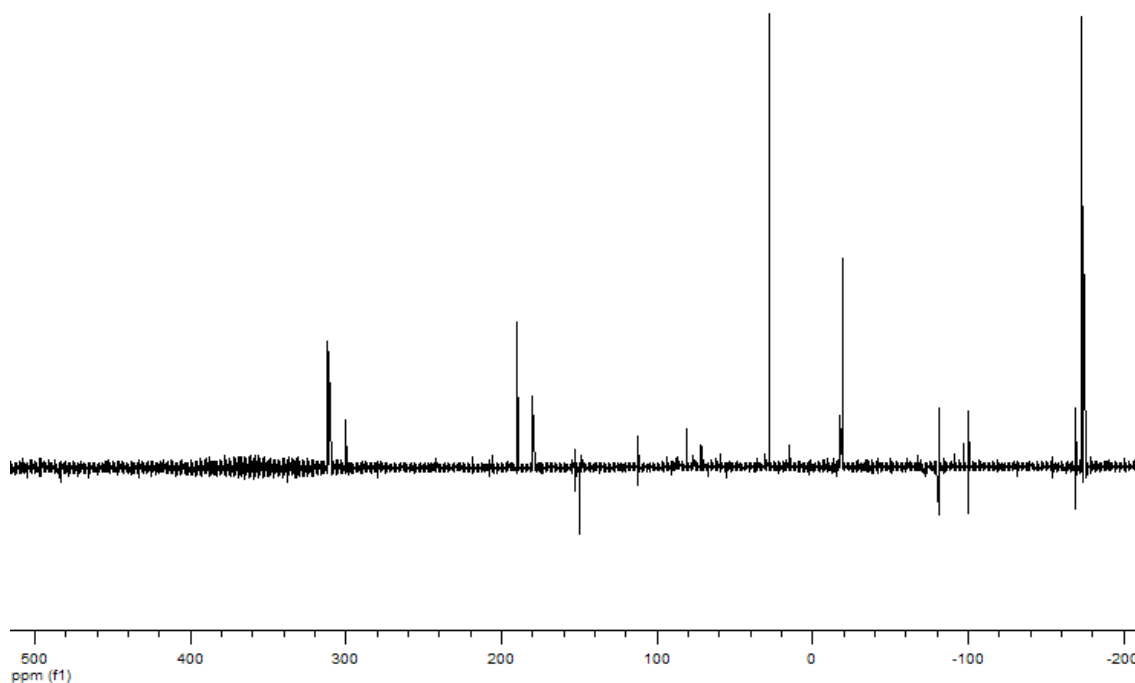


Abbildung 4.12.3: ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktion von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Schwefel bei Anwesenheit von 10% Selen

4.12.4 Zusammenfassung

Während P-Seleno-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3 , λ^5)-phosphoran schnell und auf direktem Wege aus der Reaktion von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit Selen sauber erhalten werden konnte, ist die Darstellung der analogen Schwefelverbindung so nicht möglich.

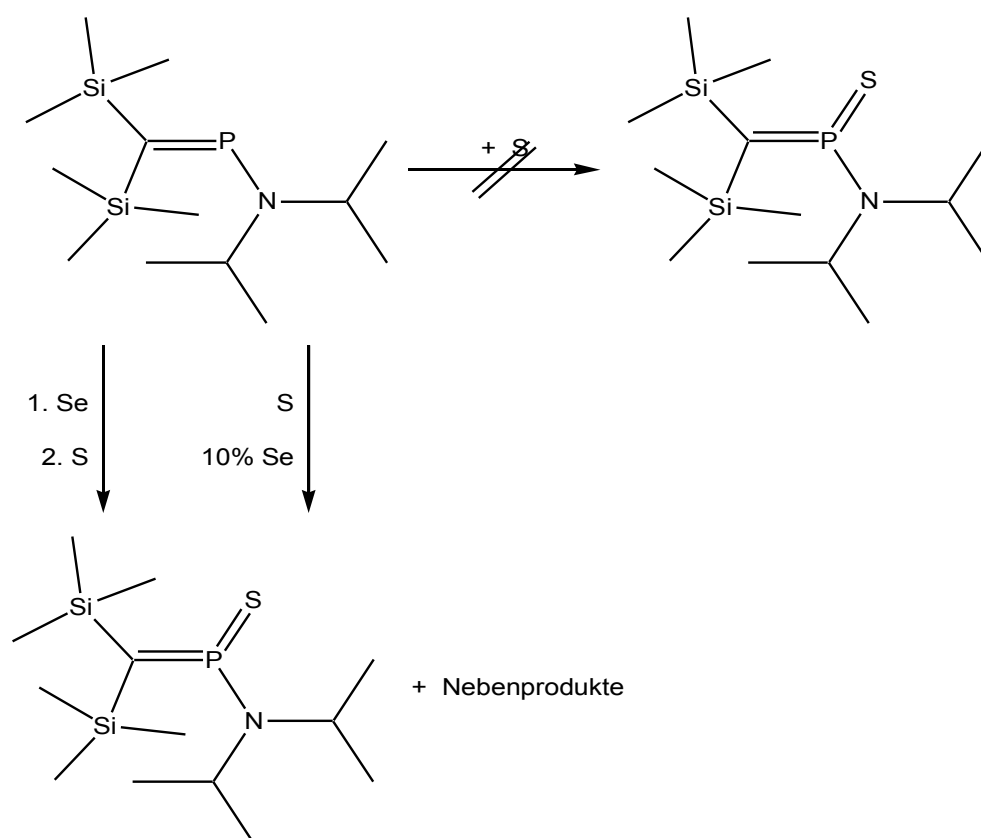


Abbildung 4.12.4: Wege zur Darstellung von P-Thio-diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen](σ^3, λ^5)-phosphoran (22)

Erst durch die Anwesenheit von Selen ist es möglich, die Zielverbindung durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Auch durch die Reaktion von **21a** mit elementarem Schwefel konnte das Schwefelanalogon identifiziert werden. Beide Reaktionen haben allerdings gemein, dass bei ihnen auch die Bildung von Neben- und Folgeprodukten beschleunigt wird.

4.13 Darstellung neuer Thio- und Selenosphaalkene

4.13.1 Überblick

Während sich diese Arbeit bis hierhin damit befasst, die sterischen Effekte der Tps-Gruppe mittels Funktionalisierung der Chalkogen-Alkohole durch Nitrosierung oder Halogenierung zu erreichen, beschäftigt sich das folgende Kapitel mit der Reaktion mei-

ner Stammverbindungen mit verschiedenen sperrigen Chlor-Phosphaalkenen. Besonders die Reaktion mit P-Chlor-bis(phenyldimethylsilyl)methylenphosphan sollte vielversprechend sein, da es Ausgangsprodukt für das bisher erste kristalline binäre Thiophosphaalken mit dem Strukturmerkmal $R_2C=P-S-P=CR_2$ ist.^[79]

Zwar wurden auch schon in vorigen Kapiteln Umsetzungen mit Phosphaalkenen beschrieben. Aber die gezielte Darstellung von Thio- und Selenophosphaalkenen war bisher nicht Gegenstand der Untersuchung. Auch in der Literatur sind bislang nur wenige Vertreter dieser Stoffklasse bekannt. Gänzlich unbekannt sogar sind Kristallstrukturen von den wenigen Thio- und Selenophosphaalkenen.

Eine erste Erwähnung finden diese Spezies in einer Veröffentlichung aus dem Jahre 1982 von R. Appel und U. Kündgen^[81], in der die Bildung eines Thiophosphaalkens aus einem Chlorphosphaalken und eines Thiols unter HCl-Abspaltung beschrieben wird (vgl. Abbildung 4.13.1).

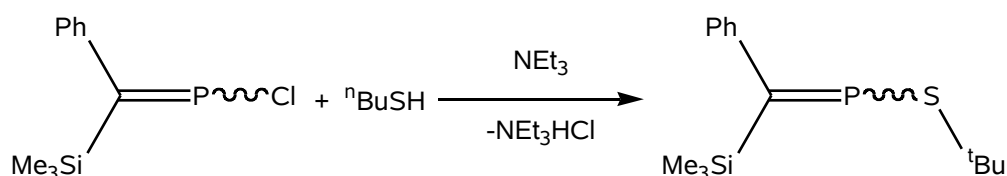


Abbildung 4.13.1: Erstes Thiophosphaalken nach Appel^[81]

D. Gudat, E. Niecke und W. Sachs^[82] synthetisierten 1987 das zweite Thiophosphaalken. Auch dieses wurde analog zur Methode von Appel dargestellt. Während das erste noch eine Flüssigkeit ist, handelt es sich bei letzterem schon um einen bei moderaten Temperaturen von 33°C schmelzenden Feststoff.

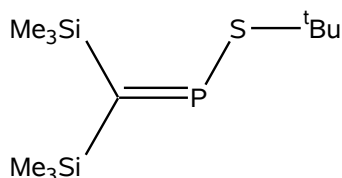


Abbildung 4.13.2: Thiophosphaalken von Niecke^[82]

Selenophosphaalkene waren bis Mitte der 90er Jahre des 20. Jahrhunderts unbekannt. Erst 1996 konnten die ersten cyclischen Selenophosphaalkene dargestellt werden, die ihre Stabilität aus dem aromatischen Anteil zogen.^{[83], [84], [85]} Von analogen Thio-Verbindungen wird in diesen Veröffentlichungen ebenfalls berichtet. Deren allgemeine Struktur ist in Abbildung 4.13.3 dargestellt.

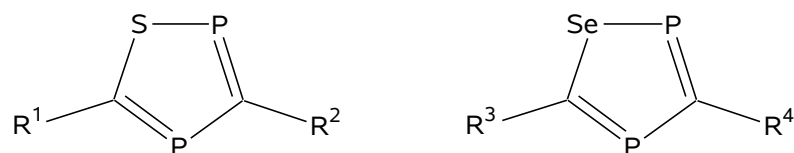


Abbildung 4.13.3: Cyclische Thio- und Selenophosphaalkene

Schon früh war bekannt, dass der Reaktionsweg der HCl-Abspaltung zu einer unerwünschten Nebenreaktion führen kann, welche vor allem bei der Darstellung von P-Alkoxy-methylenphosphanen auftritt, wenn die verwendeten Substrate keinen großen sterischen Anspruch haben (vgl. Abbildung 4.13.4).^{[81], [86]}

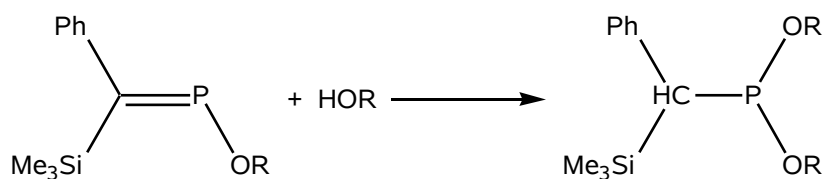


Abbildung 4.13.4: Nebenreaktion bei der HCl-Eliminierung von P-Alkoxy-methylenphosphanen ($R = \text{Me}, \text{Ph}, \text{'Bu}$)

Diese Nebenreaktion umging J. Mahnke in seiner Arbeit durch die Verwendung entsprechender Lithiumselenide und -telluride.^[87] Er berichtet auch, dass bei der Darstellung des P-Phenylseleno-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphans das entsprechende Dimerisierungsprodukt zu beobachten ist (vgl. Abbildung 4.13.5).

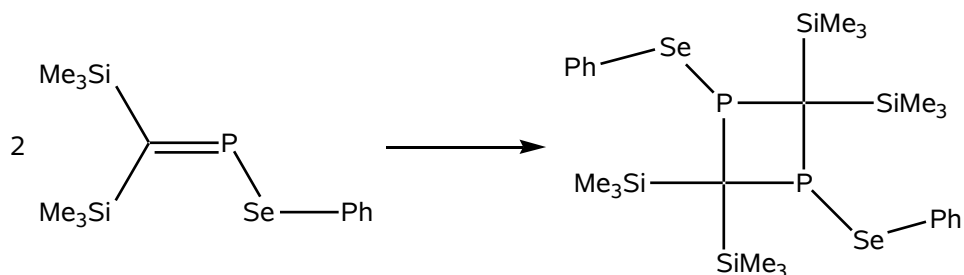


Abbildung 4.13.5: Dimerisierung von P-Phenylseleno-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

Es konnte im folgenden gezeigt werden, dass sich Selenophosphaalkene tatsächlich mit Cyclopentadien in einer Diels-Alder-Reaktion umsetzen lassen (vgl. Abbildung 4.13.6).

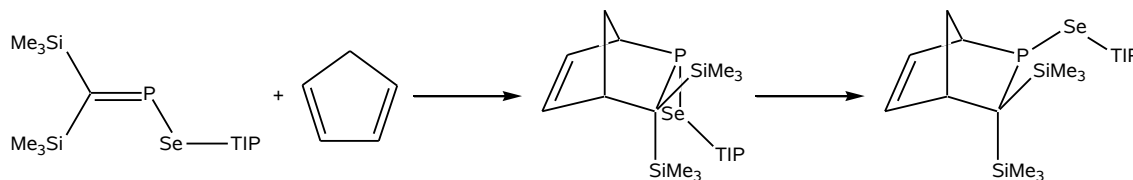


Abbildung 4.13.6: Diels-Alder-Reaktion eines Selenophosphaalkens mit Cyclopentadien

(TIP = 2,4,6-Triisopropylphenyl)

4.13.2 Darstellung des Thiophosphaalkens 24a

Während die Reaktionslösung bei der Umsetzung von sterisch weniger anspruchsvollen Substraten gekühlt werden muss^[82], ist es für die Reaktion von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol mit P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan notwendig, dass die Lösung für einige Minuten auf etwa 60°C erwärmt wird. Schon während dieser Zeit beginnt die Reaktion, und es fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus (vgl. Abbildung 4.13.7).

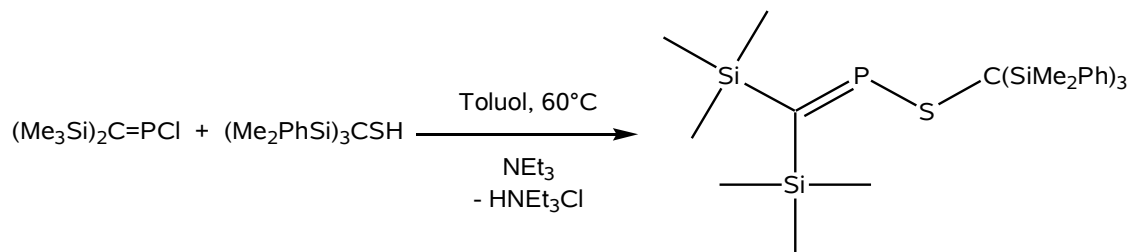


Abbildung 4.13.7: Darstellung von **24a**

Nach Aufarbeitung wird die Zielverbindung als leicht gelber Feststoff erhalten. Die Charakterisierung durch die Verwendung von ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergibt ein Resonanzsignal für das Phosphoratom bei 382,6 ppm und für das an den Phosphor gebundene dreibindige Kohlenstoffatom bei 174,7 ppm mit einer $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten von 88,7 Hz.

Es können im folgenden auch alle weiteren Kohlenstoffsignale und Protonensignale den entsprechenden Atomen zugeordnet werden. Dazu wurden zweidimensionale Korreles-

zenspektren über eine und mehrere Bindungen zwischen Protonen und Kohlenstoffkernen angefertigt. Zur genauen Unterscheidung der phosphalkenseitigen Methylgruppen werden die Ergebnisse von D. Bugnariu^[88] auf das hier vorliegende System übertragen. Im Ergebnis liefern die zum phosphorseitig gebundenen Substituenten cis-ständigen Protonen eine Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum bei einer chemischen Verschiebung von 0,29 ppm, während die zum Schwefelatom trans-ständigen Protonen ein Resonanzsignal bei 0,56 ppm liefern.

Im Massenspektrum können sowohl der Molpeak bei $m/z = 638$, der Molpeak mit abgespaltener Phenyltrimethylsilylgruppe bei $m/z = 503$, der Peak des Thiolat-Ions bei $m/z = 449$ und der Peak der Phenyltrimethylsilylgruppe bei $m/z = 135$ identifiziert werden. In allen Fällen ist das korrekte Isotopenverhältnis vorhanden.

Die Elementaranalyse ergibt einen gefundenen Kohlenstoffanteil von 59,6 %, einen Wasserstoffanteil von 7,6 % und einen Schwefelanteil von 4,8 %. Sie unterscheiden sich kaum von den berechneten Werten von 60,1 % für Kohlenstoff, 8,0 % für Wasserstoff und 5,0 % für Schwefel.

4.13.3 Darstellung des Thiophosphalkens 24b

Die Darstellung erfolgt analog zur ersten Verbindung. Als Chlorphosphalken wird dieses mal P-Chlor-bis(isopropyltrimethylsilyl)methylenphosphan verwendet. Es wird die Zielverbindung wieder als leicht gelber Feststoff erhalten.

Die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie ergibt ein Resonanzsignal für das Phosphoratom bei 384,8 ppm und für das an den Phosphor gebundene quartäre Kohlenstoffatom bei 167,8 ppm mit einer $^1J_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten von 88 Hz. Im Protonenspektrum kann zu jedem im Molekül vorkommenden Wasserstoffkern ein entsprechendes Signal zugeordnet werden. Es sind aber noch einige weitere Signale vorhanden, die nicht zur Zielverbindung gehören. Weiterhin sind sowohl im ^{13}C - als auch im ^{31}P -Spektrum viele weitere Signale zu erkennen, die nicht zuzuordnen sind, da sie im Bereich von

oxidiertem Phosphor zwischen 50 und 0 ppm im ^{31}P -Spektrum vorliegen. Da sie im ^{13}C -Spektrum zu dicht zusammenliegen, können die einzelnen Signale auch unter Zuhilfenahme von HSQC- und HMBC-Spektren nicht den einzelnen Kernen im Molekül zugeordnet werden.

4.13.4 Darstellung des Thiophosphaalkens **24c**

Die Darstellung erfolgt auf die gleiche Weise wie zuvor. Nun wird P-Chlor-bis(phenyldimethylsilyl)methylenphosphan als Chlorphosphaalken verwendet. Da aber in der Verbindung die Zahl der Phenylgruppen am höchsten ist, lässt es sich am einfachsten aufreinigen, indem es vorsichtig mit n-Pentan gewaschen wird. Restliches Thiol lässt sich durch langsame Fällung aus einer gesättigten Dichlormethan-Lösung mit Acetonitril entfernen. Der dabei erhaltene Feststoff ist intensiver gefärbt als die anderen zuvor.

Die Charakterisierung durch die Verwendung von ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ergibt ein Resonanzsignal für das Phosphoratom bei 397,5 ppm und für das an den Phosphor gebundene quartäre Kohlenstoffatom bei 167,5 ppm mit einer $^1\text{J}_{\text{C,P}}$ -Kopplungskonstanten von 88,8 Hz.

Im Gegensatz zu **24a** können in diesem Fall die Signale der einzelnen Protonen und Kohlenstoffkerne im Bereich der Phenylgruppen nicht den entsprechenden Atomen zugeordnet werden, da die Komplexität des ^1H -Spektrums (vgl. Abbildung 4.13.8) keine ausreichende Auflösung separater Signale erkennen lässt.

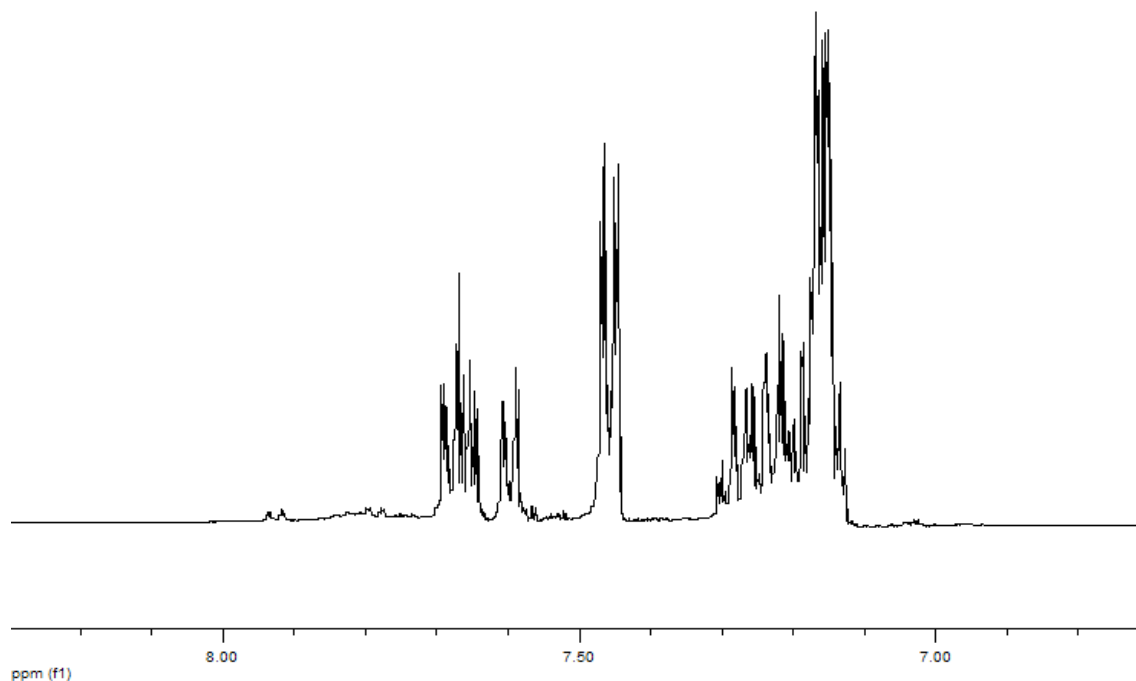


Abbildung 4.13.8: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung. Dargestellt ist der Aromatenbereich zwischen 8,3 ppm und 6,7 ppm

Im Massenspektrum (ESI, MeCN/Toluol 1:1) kann der $\text{M} + \text{H}^+$ -Peak bei $m/z = 763$ nachgewiesen werden. Das Isotopenmuster stimmt mit der Theorie überein.

Die Elementaranalyse ergibt einen Kohlenstoffgehalt von 64,5 %, einen Wasserstoffgehalt von 7,4 % und einen Schwefelgehalt von 6,2 %. Der theoretische Anteil von Kohlenstoff beträgt 66,1 %, der von Wasserstoff 7,3 % und der von Schwefel 4,2 %.

Aus der Dichlormethan/Acetonitril-Lösung sind auch einige gelbe für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle ausgefallen. Die erste bekannte Thio- $\text{P}=\text{C}$ -Kristallstruktur ist in Abbildung 4.13.9 zu sehen.

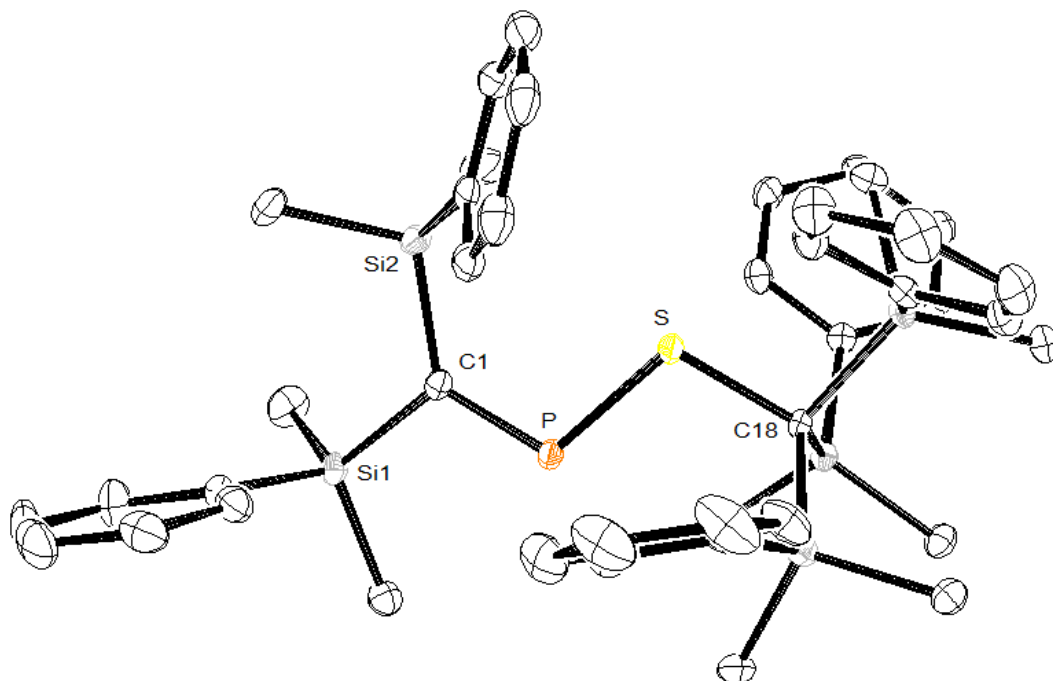


Abbildung 4.13.9: Kristallstruktur des Thiophosphaalkens **24c**

Es kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und besitzt pro Zelle zwei Formeleinheiten. Der quartäre Phosphaalken-Kohlenstoff C1 weist eine leicht verzerrte trigonalplanare Umgebung auf. Der Si-C-Si-Winkel ist mit $121,35(7)^\circ$ etwas aufgeweitet, während die P-C-Si-Winkel Werte von $128,19(7)$ und $110,28(7)^\circ$ aufweisen. Der Abstand zwischen C1 und P beträgt $1,6700(13)$ Å. Die C1-Si-Abstände betragen $1,8752(13)$ und $1,8689(13)$ Å. Der C1-P-S-Winkel beträgt $107,3(5)^\circ$. Der Abstand zwischen P und S beträgt $2,0949(4)$ Å. Somit ist er etwas geringer als die Summe der Kovalenzradien von Phosphor ($1,1$ Å) und Schwefel ($1,04$ Å) mit $2,14$ Å. Der Abstand zwischen C18 und S beträgt $1,8633(12)$ Å und ist damit etwas größer als die Summe der Kovalenzradien von Kohlenstoff ($0,77$ Å) und Schwefel ($1,04$ Å) mit $1,81$ Å.^[27] Die S-C18-Si-Winkel haben

Werte von $100,19(6)$ bis $111,28(6)^\circ$, während die Si-C18-Si-Winkel Werte zwischen $110,29(6)$ und $112,82(6)^\circ$ annehmen.

Der Torsionswinkel C18-S-P-C1 beträgt $-173,58(6)^\circ$. Die vier Atome liegen damit nahezu in einer Ebene. Mit einem Torsionswinkel von $-0,31(10)^\circ$ für S-P-C1-Si2 und $174,86(4)^\circ$ für S-P-C1-Si1 liegen die beiden Siliziumatome der Phosphaalken-Einheit auch nahezu in der gleichen Ebene wie C18-S-P-C1. Dies wiederum ermöglicht eine hervorragende Überlappung des 3p-Elektronenpaares des Schwefels mit den p-Orbitalen aus der C=P-Doppelbindung (vgl. Abbildung 4.13.10), wodurch sich eine mögliche 3-Zentren- π -Überlappung ergibt. Diese wiederum könnte eine Erklärung für die Stabilität der Verbindung sein.

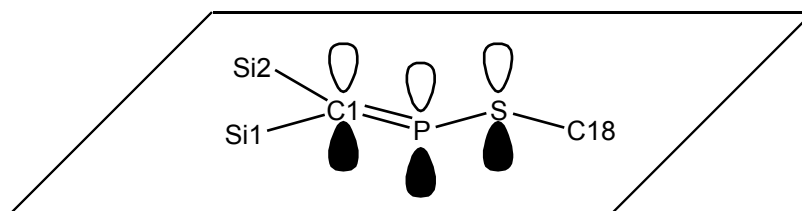


Abbildung 4.13.10: Planare Anordnung von Si2, Si1, C1, P, S, C18 in **24c**

4.13.5 Darstellung der Selenophosphaalkene **25a**, **25b** und **25c**

Die Darstellung der Selenophosphaalkene **25a**, **25b** und **25c** erfolgt in analoger Weise zu den entsprechenden Thiophosphaalkenen, indem eine Toluollösung der jeweiligen Chlorphosphaalkene mit etwas Triethylamin versetzt wird, wodurch die Lösung leicht trübe und gelb wird. Erwärmen der Lösung für 30 Minuten auf 60°C und Rühren über Nacht bei Raumtemperatur ergibt eine gelb gefärbte Lösung, aus der ein farbloser Feststoff ausgefallen ist. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen. Die Toluolphasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei ein gelber Feststoff als Rohprodukt erhalten wird.

Auch die Aufarbeitung erfolgt analog zu den korrespondierenden Thiophosphaalkenen, wobei es nur bei der Verbindung **25a** gelungen ist, sie sauber genug für eine Charakterisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu erhalten.

Sofern vorhanden sind die erhaltenen Daten für die einzelnen Phosphoratome, der Phosphaalken-Kohlenstoffe und der Selenatome in Tabelle 4.13.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.13.1: Übersicht über die chemischen Verschiebungen der Phosphoratome, Phosphaalken-Kohlenstoffe und Selenatome in den Verbindungen 25a, 25b und 25c

	25a	25b	25c
³¹ P	402,6 ppm (s, ¹ J _{P,Se} = 349,4 Hz)	405,6 ppm (s, ¹ J _{P,Se} = 355 Hz)	419,9 ppm (s, ¹ J _{P,Se} = 368 Hz)
¹³ C	166,8 ppm (d, ¹ J _{C,P} = 8,2 Hz)	nicht beobachtet	nicht beobachtet
⁷⁷ Se	544 ppm (d, ¹ J _{Se,P} = 348,6 Hz)	541 ppm (d, ¹ J _{Se,P} = 357 Hz)	nicht beobachtet

5 Zusammenfassung

I. Synthese und Strukturbestimmung des Selenols $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeH}$ (5)

In dieser Arbeit ist es gelungen, das bisher unbekannte Selenol $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeH}$ (5) nach einer ungewöhnlichen Methode (vgl. Abbildung 5.1) aus dem Triselenid $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Se}_3$ (11) zu gewinnen und strukturanalytisch zu untersuchen.

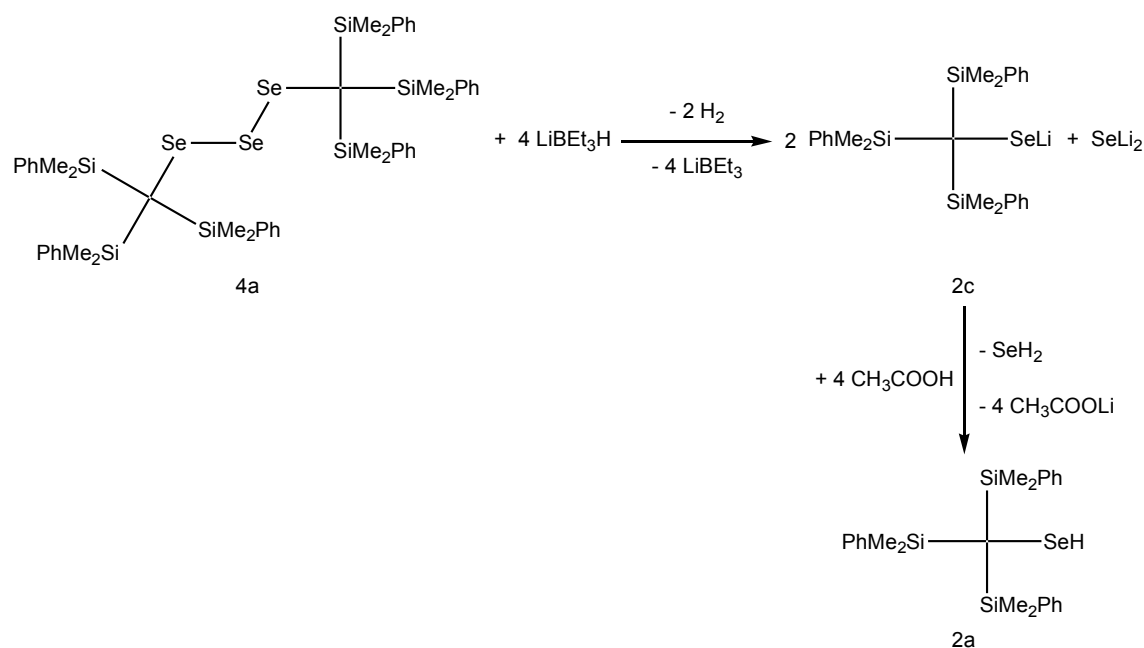


Abbildung 5.1: Darstellung des Selenols $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeH}$ (5)

Dazu wurde **11** in einer Eintopfreaktion erst mit LiBEt₃H (Superhydrid) zum Lithiumselenolat **7** und zu Li₂Se reduziert. Durch anschließende Protonierung von Li₂Se mit Essigsäure gelang es, H₂Se auszutreiben, und durch gleichzeitige Protonierung von **7** wurde das Selenol erhalten. Das verwandte Thiol $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSH}$ (**1**) wurde nach literaturbekanntem Weg direkt aus $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CLi}$ mit Schwefel, gefolgt von der Hydrolyse des Thiolats $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSLi}$ erhalten.

Beide Substanzen haben gemein, dass sie zu Substanzklassen gehören, von denen noch nicht viele Röntgenstrukturen existieren. Mit bisher zwei veröffentlichten Strukturen für Selenole sind diese sogar als äußerst selten in der Literatur anzusehen.

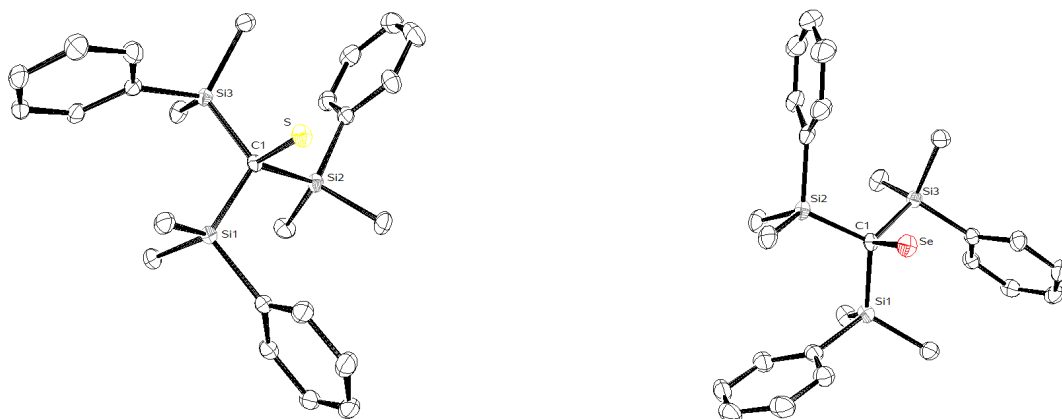


Abbildung 5.2: Kristallstrukturen des Thiols **1** (links) und des Selenols **5** (rechts)

Aus den erhaltenen Daten für den beiden Strukturen geht hervor, dass es sich um isostrukturelle Verbindungen handelt. Beide kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ und haben fast identische Zelldimensionen und Zellvolumina.

II. Nitrosierung des Thiols $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSH}$ (**1**) und des Selenols $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeH}$ (**5**)

Das Selenol **5** war gegenüber dem Nitrosierungsmittel *t*Butylnitrit wesentlich reaktiver als das entsprechende Thiol **1**. Während die Nitrosierung des Thiols bei einer Temperatur von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Toluollösung mit *t*Butylnitrit innerhalb von 30 Sekunden abgeschlossen war, reagierte das Selenol $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeH}$ (**5**) bereits bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ unmittelbar. In jedem Fall entstanden tief rot-grün erscheinende Lösungen, die bei Temperaturerhöhung braun wurden.

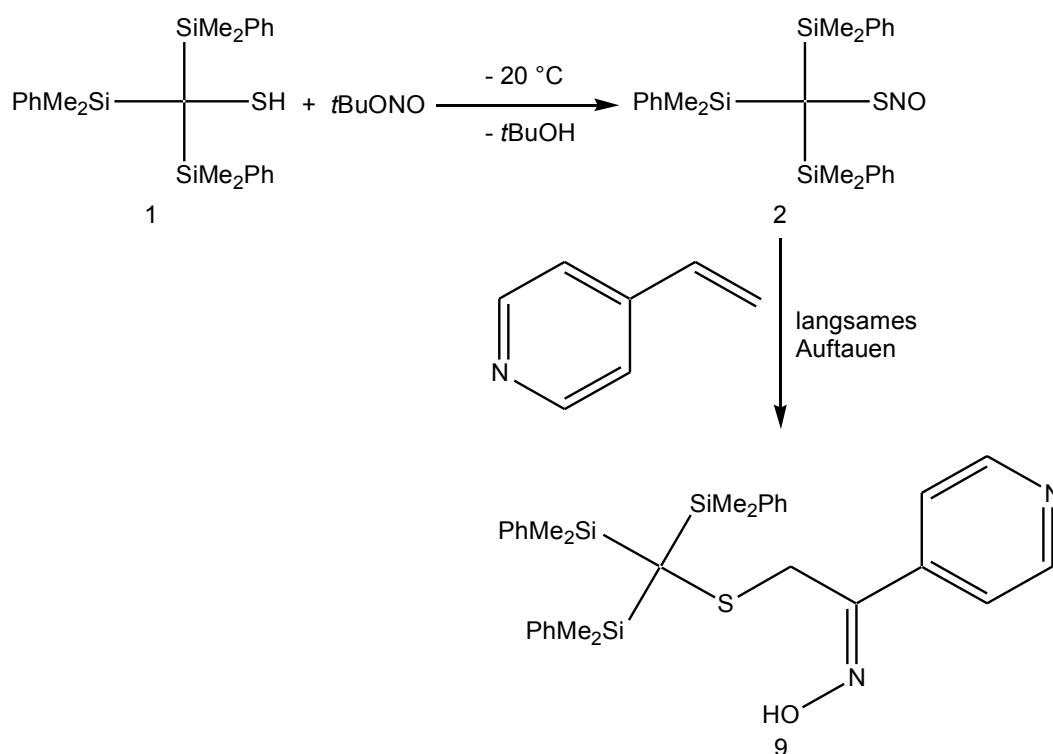


Abbildung 5.3: Bildung des Nitrosothiols **2** und anschließende Abfangreaktion mit 4-Vinylpyridin

Zum Test der Reaktivität von S-Nitrosothiol $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSNO}$ (**2**) wurde eine Abfangreaktion in situ mit 4-Vinylpyridin durchgeführt. Zugabe von 4-Vinylpyridin und langsames Auftauen auf Raumtemperatur lieferte nach einigen Tagen das Thiooxim **9**, welches anhand seiner charakteristischen chemischen Verschiebung im ^{13}C -NMR von 150,7 ppm für den Oxim-Kohlenstoff identifiziert werden konnte. Eine Isolierung und weitere Charakterisierung des gebildeten Produktes gelang nicht.

Auch zur Reaktivität von Se-Nitrososelenol $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeNO}$ (**6**) ist ein Abfangexperiment versucht worden. Aus der Untersuchung der Reaktionslösung von in situ erzeugtem **6** mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ging hervor, dass ein Oxim nicht oder nur in sehr geringen Mengen gebildet wurde.

III. Versuche zur Darstellung des Iodsulfans $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSI}$ (**4**) und des Iodselans $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeI}$ (**8**)

Es wurde auf unterschiedlichen Wegen versucht, das Iodsulfan $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSI}$ (**4**) und das Iodselan $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeI}$ (**8**) darzustellen und zu charakterisieren.

Die direkte Umsetzung von **1** mit elementarem Iod bei Raumtemperatur in THF oder Toluol war nicht erfolgreich. Erst durch die Umsetzung des in situ dargestellten Lithiumthiolats **3** bei tiefen Temperaturen mit Iod gelang es, das Iodsulfan **4** mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachzuweisen. **4** ist thermisch nicht beständig.

Das Iodselan $(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{CSeI}$ (**8**) war auf dem „üblichen“ Weg (Diselenidspaltung mit Iod) nicht zugänglich, da es nicht möglich war, das Diselenid $[(\text{PhMe}_2\text{Si})_3\text{C}]_2\text{Se}_2$ (**12**) in reiner Form zu gewinnen. Die Verwendung des Lithiuselenolats **7** hingegen lieferte nach Reaktion mit elementarem Iod das mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie nachweisbare Iodselan, allerdings nicht in reiner Form. Offenbar führte eine Umlagerung zu einer Folgeverbindung **13**, die spektroskopisch charakterisiert wurde (vgl. Abbildung 5.4). Endprodukt des Zerfalls war offenbar ein nicht weiter zu charakterisierendes Diselenid.

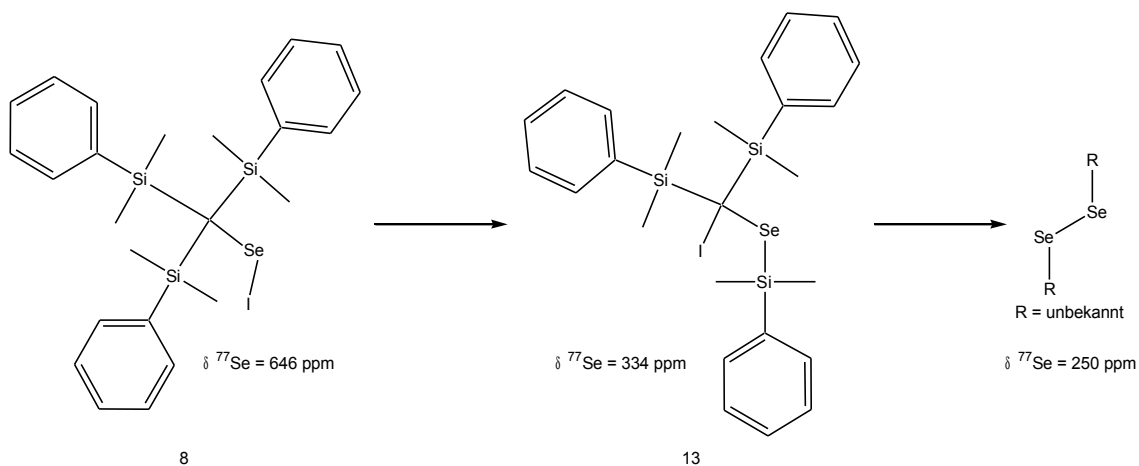


Abbildung 5.4: Postulierter Zerfallsweg des Iodselans **8**

IV. Reaktionen von Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan

Methylierung mit Methyllithium gefolgt von Selenaddition:

Die Reaktion von Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan (**15**) mit Methyllithium, gefolgt von der Umsetzung mit elementarem Selen und anschließender „Fixierung“ durch Essigsäure, Ammoniumchlorid und Phenyldimethylchlorsilan führte höchstwahrscheinlich nicht beziehungsweise nicht selektiv zu den erwarteten Produkten **17**, **18**, **19** und **20** (vgl. Abbildung 5.5).

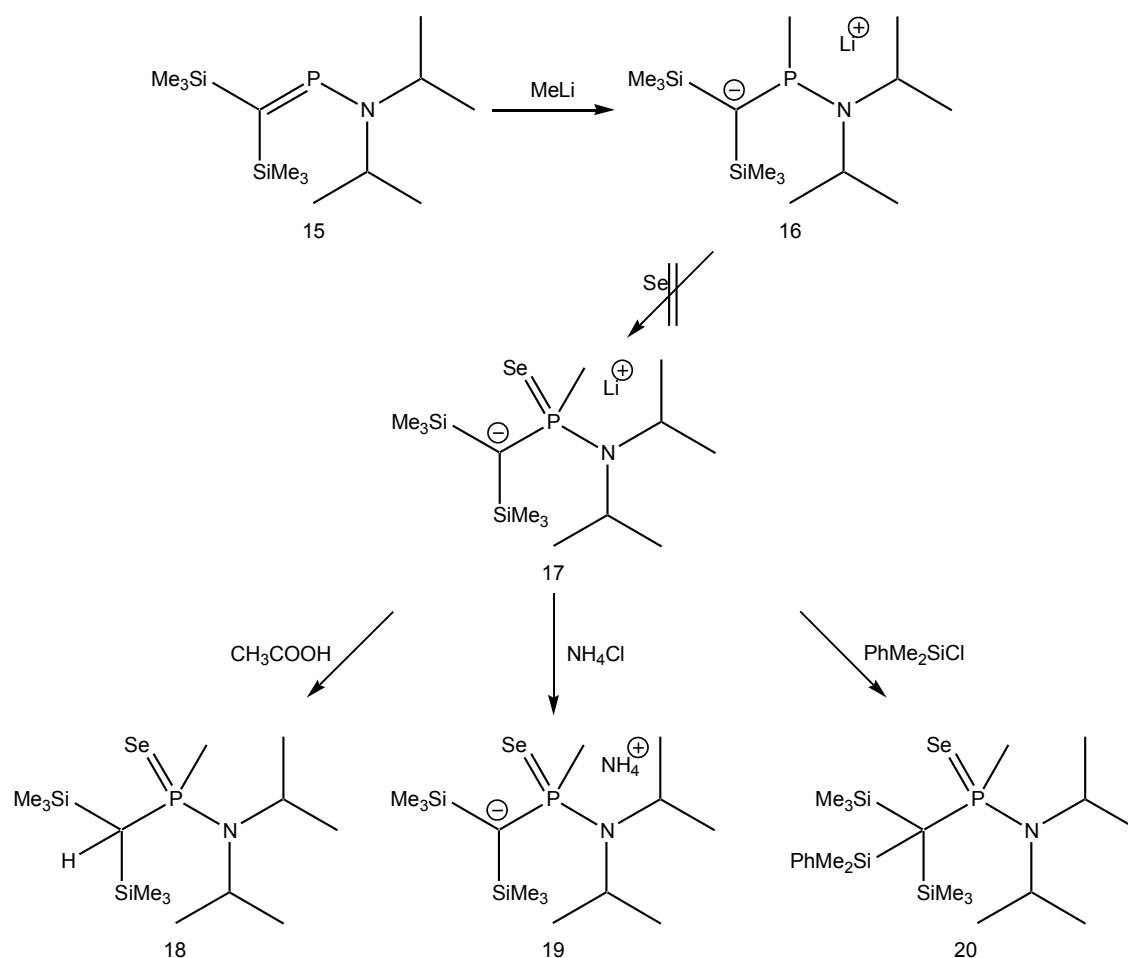


Abbildung 5.5: Übersicht über die Methylierung von **15** mit anschließender Selenierung und daran anschließenden Folgereaktionen

Selenaddition an 15:

Die Reaktion von Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan (**15**) mit elementarem Selen hingegen lieferte glatt die Verbindung **21a**. Alle spektroskopischen

Untersuchungen ergaben, dass **21a** in Lösung als Monomer vorliegt. Die röntgenkristallographische Untersuchung der erhaltenen tiefroten Kristalle zeigte, dass die Substanz in festem Zustand als Dimer **21b** vorliegt, bei dem zwei Phosphoratome über zwei Selenatome verbrückt sind (vgl. Abbildung 5.6).

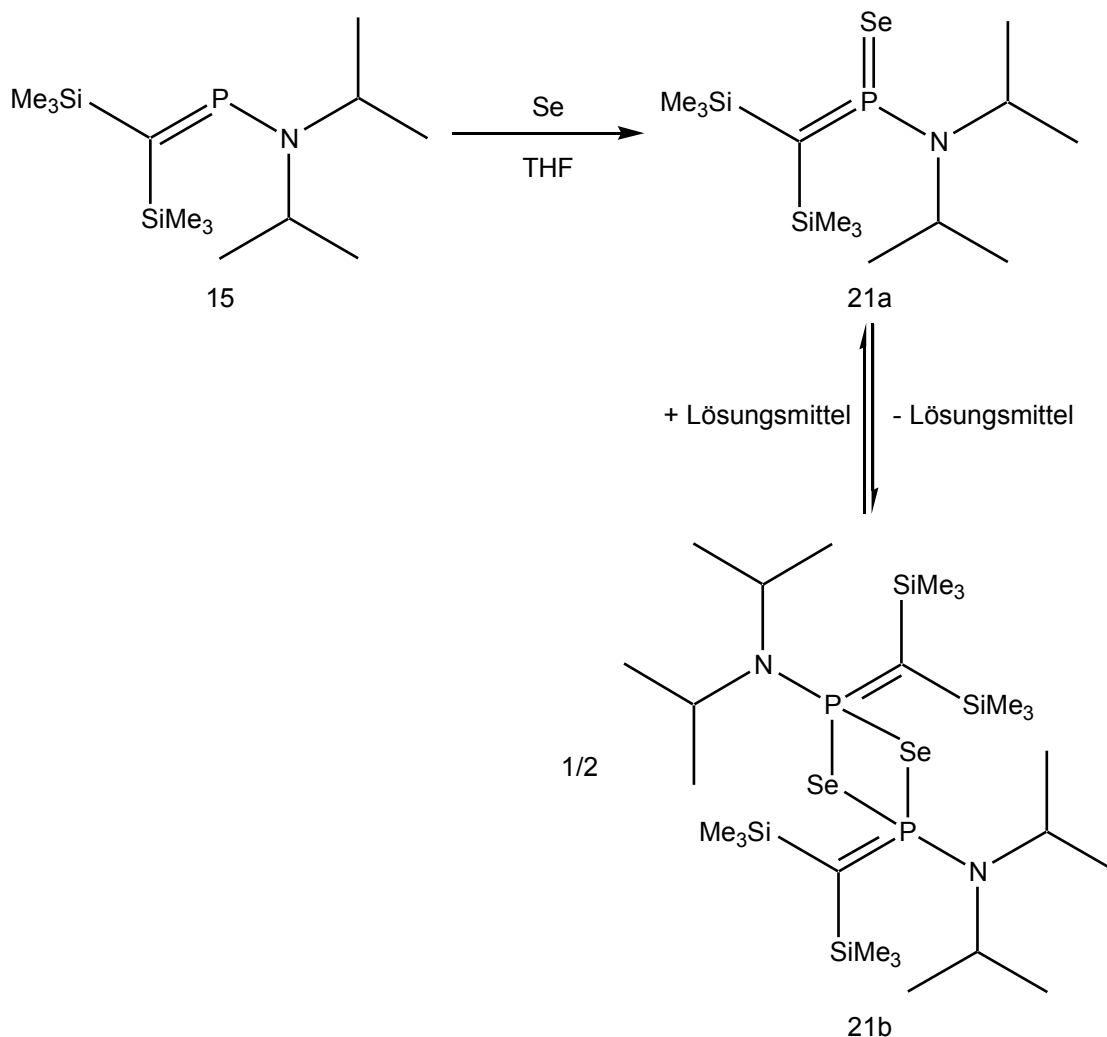
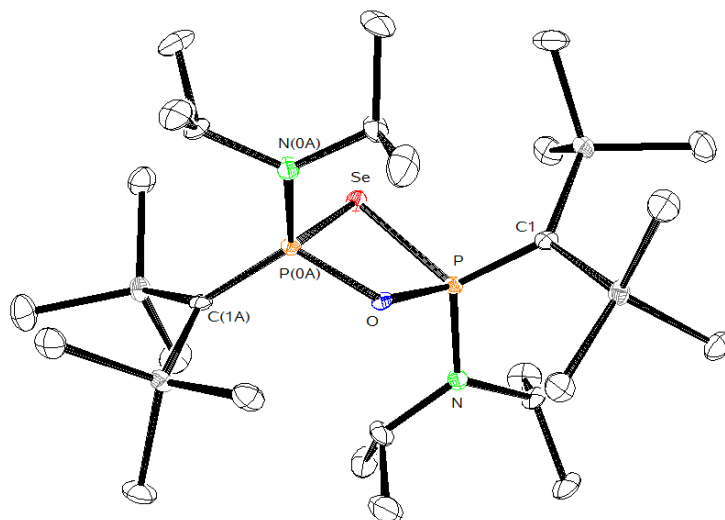
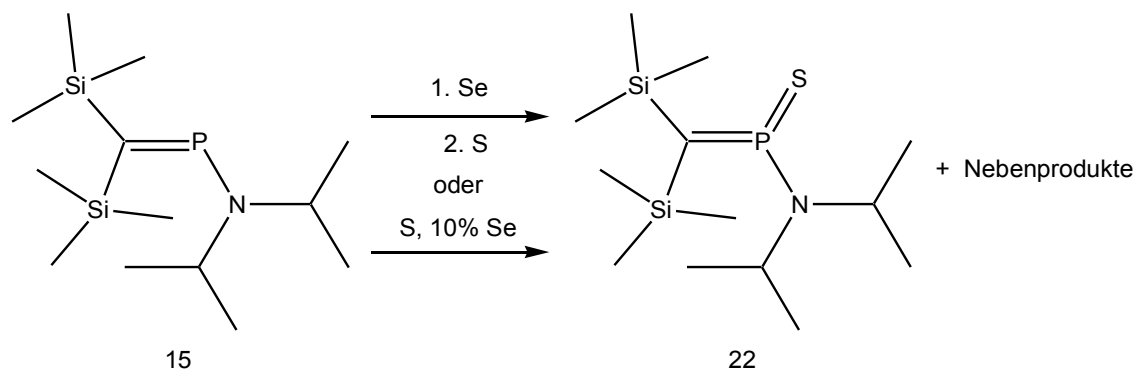


Abbildung 5.6: Reaktion von **15** mit Selen und Dimerisierung des Produktes bei der Kristallisation

Aus der Mutterlauge von **21a** wurden nach einiger Zeit Kristalle der ungewöhnlichen Se,O-verbrückten Verbindung **23** isoliert (vgl. Abbildung 5.7).

Abbildung 5.7: Molekülstruktur von **23**

Die Darstellung des Schwefelanalogs von **21a** aus **15** durch Reaktion mit elementarem Schwefel war nicht erfolgreich, während **22** bei der Reaktion von **21a** mit Schwefel mittels ^{31}P -NMR identifiziert werden konnte (vgl. Abbildung 5.8).

Abbildung 5.8: Bildung von **22** aus **15**

NMR-Versuch zur Methylierung von **21a** mit Methyllithium:

Im Gegensatz zur Methylierung von Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan (**15**) mit anschließender Selenierung, bei der eine Reihe unterschiedlicher Produkte aufgetreten sind, reagiert **21a** mit Methyllithium selektiv zu einem einzigen Produkt,

welches bei der Selenaddition an das Anion **16** offenbar nicht entsteht (vgl. Abbildung 5.9).

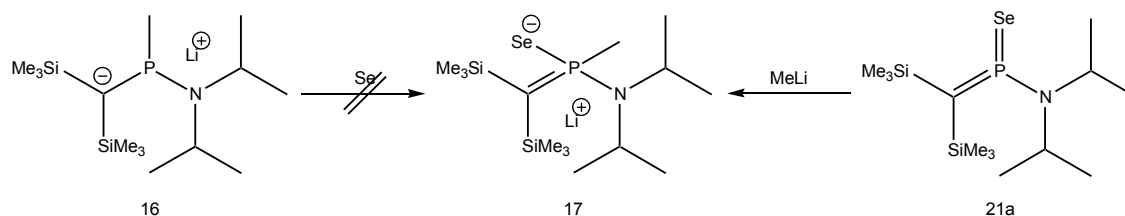


Abbildung 5.9: Zur Bildung von **17**

V. Neue Thio- und Selenophosphaalkene

Es konnten mit dieser Arbeit zum ersten mal bei Raumtemperatur feste Thio- und Selenophosphaalkene dargestellt und charakterisiert werden (vgl. Abbildung 5.10). Dabei stellte sich heraus, dass die Thiophosphaalkene **24a**, **24b** und **24c** deutlich leichter zu isolieren waren als die korrespondierenden Selenophosphaalkene, von denen nur ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Daten vorliegen.

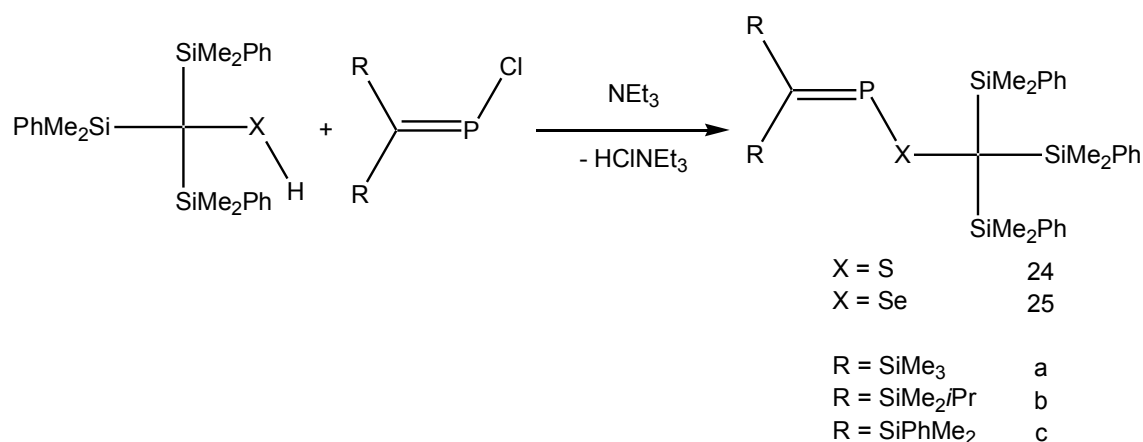


Abbildung 5.10: Darstellung der neuen Thio- und Selenophosphaalkene

Mit der Kristallisation von **24c** gelang außerdem die erste Strukturaufklärung eines Thiophosphaalkens mittels Röntgenstrukturanalyse (vgl. Abbildung 5.11).

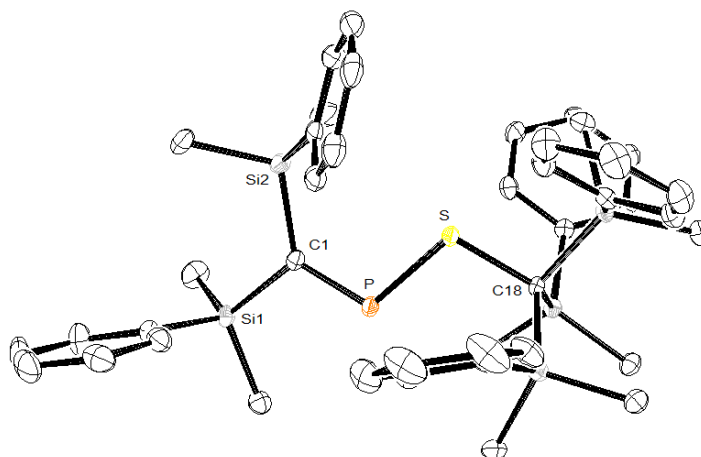


Abbildung 5.11: Molekülstruktur von **24c**

Dabei stellte sich heraus, dass die Atome Si2, Si1, C1, P, S und C18 eine nahezu planare Anordnung haben, was ein Hinweis auf eine mögliche 3-Zentren- π -Überlappung in **24c** wäre (vgl. Abbildung 5.12). Allerdings entspricht die P=C-Bindungslänge in **24c** mit 1,6700(13) Å etwa der einer „normalen“ P=C-Doppelbindung.

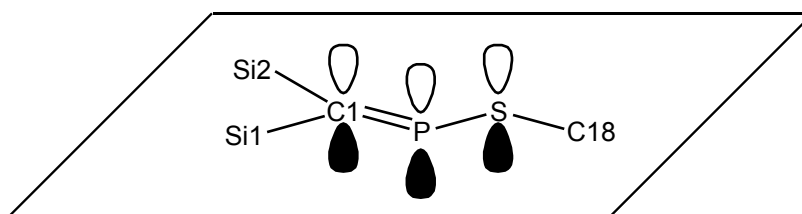


Abbildung 5.12: Planare Anordnung von Si2, Si1, C1, P, S, C18 in **24c**

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Arbeitstechniken

Die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Ausschluss von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk-Technik). Die verwendeten Glasapparaturen wurden mehrmals im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und im Anschluss mit nachgereinigtem Stickstoff als Inertgas befüllt (BTS-Katalysator, BASF AG Ludwigshafen, $T = 110\text{ °C}$; Sicapent[®] mit Indikator, E. Merck, Darmstadt).

6.1.2 Messgeräte und -methoden

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Analysenlabor des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt. Die dabei erhaltenen Werte für den Kohlenstoffanteil der Verbindungen sind geringer als in der Theorie, da Siliziumcarbid gebildet wird, wenn die Verbindungen Silizium enthalten.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden in der Abteilung für Massenspektrometrie der Chemischen Institute der Technischen Universität Braunschweig angefertigt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren sind in den Laboren der Chemischen Institute und am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig aufgenommen worden.

Als Geräte wurden ein AC-200 Spektrometer, ein DPX-200 Spektrometer, ein AV II-300 Spektrometer, ein DRX-400 Spektrometer oder ein AV II-600 Spektrometer verwendet. Alle Geräte sind Geräte der Firma Bruker. Die Spektren sind bei Raumtemperatur angefertigt worden.

Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig auf einem Vertex 70 Infrarotspektrometer der Firma Bruker angefertigt.

Ramanspektroskopie

Ramanspektren wurden vom Arbeitskreis Lemmens im Institut für Physik der kondensierten Materie der Technischen Universität Braunschweig angefertigt.

Molekülstrukturanalysen

Die kristallographischen Untersuchungen wurden in der Abteilung für Röntgenstrukturanalyse des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig durchgeführt.

Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der Feststoffe wurden mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Büchi 535 in Schmelzpunktkapillaren bestimmt und nicht korrigiert.

6.1.3 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[89] oder mittels einer SPS-Anlage der Firma MBRAUN getrocknet und in Braunglasflaschen unter Inertgasatmosphäre über Natriumdraht oder Elementarsieb gelagert.

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben:

Bromoform, n-Butyllithium (1,6 M Lösung in n-Hexan), n-Butyllithium (2,5 M Lösung in n-Hexan), t-Butylnitrit (90%ig), 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Essigsäure, Iod, Kupferpulver, Lithiumdiisopropylamid (2 M Lösung in THF/Heptan/Ethylbenzol), Magnesium (Späne für Grignardsynthesen), Magnesiumsulfat, Methyllithium (1,6 M Lösung in n-

Hexan), Phenyldimethylchlorsilan, Phosphortrichlorid, 6 M Salzsäure, Schwefel, Selen, Super-Hydride© (Lithium-triethylborhydrid, 1 M Lösung in THF), Triethylamin, Trimethylchlorsilan, 4-Vinylpyridin.

Folgende Chemikalien standen dem Arbeitskreis zur Verfügung:

P-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan, P-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan.

Folgende Chemikalien wurden nach Literaturvorschrift hergestellt:

Tris(phenyldimethylsilyl)methan^[90].

6.1.4 Entsorgung der Chemikalien

Die Entsorgung der Chemikalien wurde nach gültigen Rechtsvorschriften (gemäß der Chemikalienverordnung) unter dem Laborabzug und mit entsprechender Schutzkleidung durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden, wenn sie nicht destillativ gereinigt oder getrennt werden konnten, in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

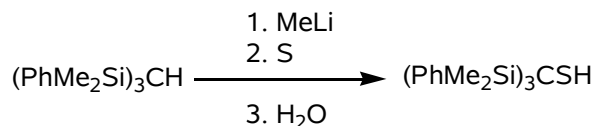
Schwefel- und selenhaltige Rückstände wurden zunächst mit verdünnter, dann mit konzentrierter Salpetersäure und, wenn bis dahin keine vollständige Oxidation erfolgte, mit Königswasser behandelt. Durch nachfolgende Neutralisierung wurden wässrige Abfälle erhalten, die in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt wurden.

Feste schwefel- und selenhaltige Abfälle wurden in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

Die Phosphanreste und Phosphanabfälle wurden vorsichtig mit verdünnter Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert und so in stabilere weniger giftige Phosphoroxide überführt. Durch nachfolgende Neutralisierung wurden wässrige Abfälle erhalten, die in speziellen Behältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt wurden.

6.2 Ausgangsverbindungen

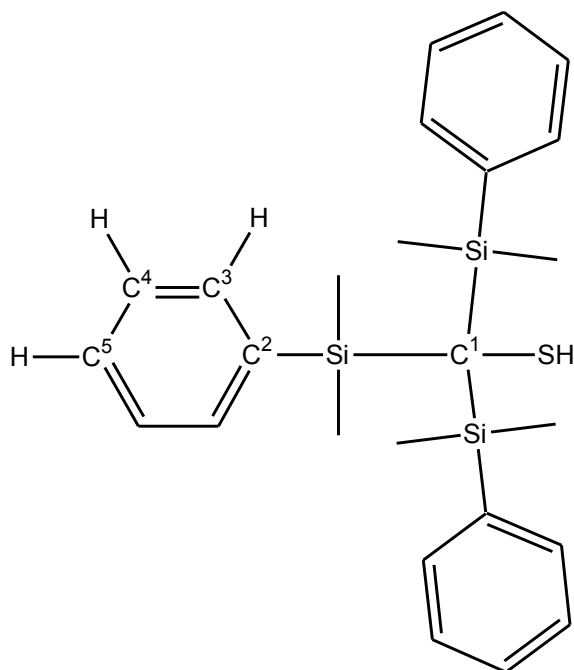
6.2.1 Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol



Zu 40 ml einer 1,6 M Methyllithium-Lösung in 50 ml THF werden 20,94 g (60 mmol) $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{CH}$ in 50 ml THF getropft, 7 h unter Rückfluss erhitzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. 2 g (60 mmol) elementarer Schwefel werden schnell bei Raumtemperatur dazu gegeben und 2 h gerührt. Nach der Hydrolyse mit einer kaltgesättigten verdünnt-schwefelsauren NaCl-Lösung wird die wässrige Phase mehrmals mit Toluol extrahiert. Der bei der Hydrolyse ausfallende gelbliche Feststoff löst sich dabei wieder in Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Entfernen der Lösemittel erfolgt unter reduziertem Druck im Rotationsverdampfer. Dabei fällt verunreinigtes TpsISH als gelblicher Feststoff aus. Die Verunreinigungen werden durch Waschen mit kaltem Pentan entfernt. Das Trocknen erfolgt im Vakuum. Die Titelverbindung wird dabei als leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 16,7 g (ca. 62 %)

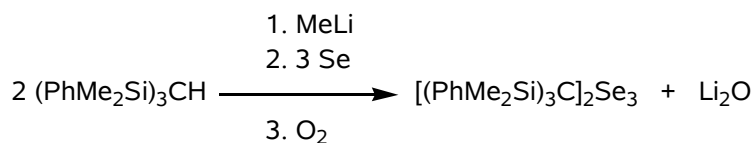
Schmelzpunkt:^[74] 201-203 °C



¹H-NMR (d₈-THF, 600 MHz): δ = 7,68 - 7,61 ppm (m, 6 H, C⁴);
 δ = 7,18 - 7,11 ppm (m, 9 H, C³/C⁵);
 δ = 1,69 ppm (s, 1 H, SH);
 δ = 0,10 ppm (s, 18 H, CH₃)

¹³C-NMR (d₈-THF, 150,9 MHz): δ = 139,9 ppm (C²);
 δ = 135,6 ppm (C³);
 δ = 129,5 ppm (C⁵);
 δ = 127,8 ppm (C⁴);
 δ = 6,39 ppm (¹J_{C,Si} = 36,5 Hz, C¹);
 δ = -0,36 ppm (CH₃)

Für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Kristalle sind bei dem Versuch, Thiophosphaalken **24a** aus einer Mischung von Dichlormethan/Acetonitril zu kristallisieren, erhalten worden.

6.2.2 Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan

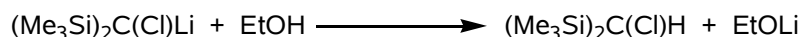
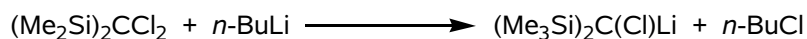
Zu 40 ml einer 1,6 M Methyllithium-Lösung in 50 ml THF werden 20,94 g (60 mmol) $(\text{Me}_2\text{PhSi})_3\text{CH}$ in 50 ml THF getropft, 7 h unter Rückfluss erhitzt und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. 7,15 g (90 mmol) Selen werden schnell bei Raumtemperatur dazu gegeben und 2 h gerührt. Zur Oxidation wird vorsichtig so lange Sauerstoff durch die Lösung geleitet, bis eine deutliche Rotfärbung zu erkennen ist. THF wird unter reduziertem Druck entfernt, der Rückstand mit wenig n-Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird mit Toluol extrahiert. Das Lösemittel wird unter reduziertem Druck bei etwa 55 °C entfernt.

Vollständige Trocknung erfolgt im Ölpumpenvakuum und liefert die Titelverbindung als orangenen Feststoff.

Ausbeute: 25,7 g (ca. 80 %)

Schmelzpunkt^[24]: 176-178 °C

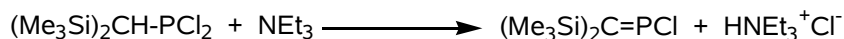
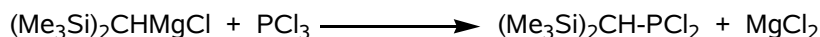
⁷⁷Se-NMR (C_6D_6 , 38,2 MHz): $\delta = 666 \text{ ppm (SeSeR)}$, 552 ppm (SeSeR)

6.2.3 Bis(trimethylsilyl)chlormethan

29,7 ml (454 mmol) Dichlormethan und 117,6 ml (908,7 mmol) Trimethylchlorsilan werden in einem Lösemittelgemisch aus 330 ml THF, 120 ml Diethylether und 52 ml n-Pentan auf - 110°C abgekühlt. In einem Zeitraum von drei Stunden werden 600 ml (960 mmol) 1,6 M n-BuLi-Lösung, auf - 50°C herabgekühlt, zugetropft. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und über Nacht weiter gerührt. Dabei fällt Lithiumchlorid als weißer Niederschlag aus. Es wird auf - 90°C abgekühlt und weitere 300 ml auf - 50°C gekühlte 1,6 M n-BuLi-Lösung innerhalb einer Stunde zugetropft. Danach wird eine weitere Stunde bei - 70 bis - 90°C gerührt. Bei gleicher Temperatur werden vorsichtig 136 ml 95%iger Ethanol zugegeben und langsam aufgetaut. Nach erneuter Abkühlung auf - 40°C werden 120 ml einer 6N HCl-Lösung zugesetzt und über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Die entstandenen Phasen werden getrennt. Die wässrige wird mehrmals mit n-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt.

Die anschließende fraktionierte Destillation liefert die Titelverbindung als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 57,5 g (ca. 65 %)

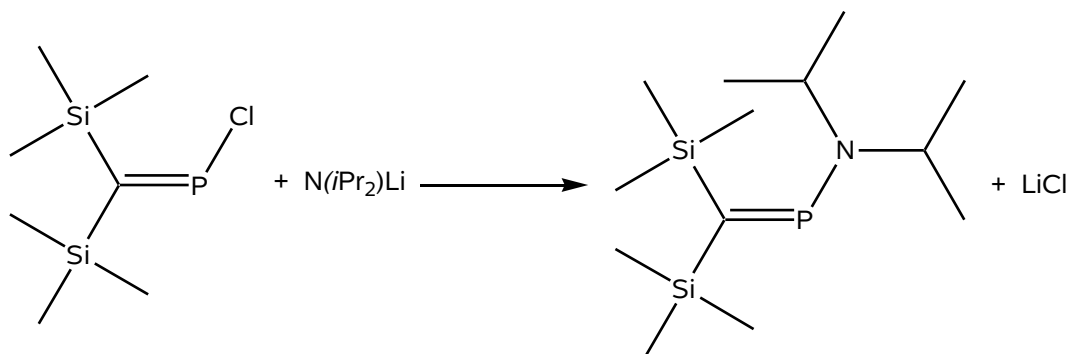
6.2.4 P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan

Es wird eine Grignard-Lösung aus 33 g (169,7 mmol) Bis(trimethylsilyl)chlormethan in 120 ml THF und 4,15 g (171 mmol) Magnesiumspäne in 30 ml THF hergestellt. Diese Lösung wird vorsichtig zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 23,1 g (169,7 mmol) PCl_3 in 50 ml THF getropft. Nachdem für weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden ist, wird die Hälfte des Lösungsmittels vorsichtig im Vakuum entfernt. Es werden 500 ml n-Pentan hinzu gegeben und das Gemisch zur vollständigen Fällung von Magnesiumchlorid über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Das Magnesiumchlorid wird über Celite abgetrennt und mehrmals mit n-Pentan gewaschen. Die erhaltene Lösung wird mit 116 g (1,15 mol) Triethylamin versetzt. Das Gemisch wird so lange bei Raumtemperatur gerührt, bis bei der ^{31}P -NMR-Kontrolle keine PCl_2 -Verbindung mehr nachgewiesen wird. Das gebildete Ammoniumchlorid wird über Celite abgetrennt und wieder mehrmals mit n-Pentan nachgewaschen. Die Lösung wird im Vakuum stark eingengt.

Die anschließende fraktionierte Destillation bei 0,01 mbar und 45 °C liefert die Titelverbindung als leicht gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 31,6 g (ca. 83 %)

6.2.5 Diisopropylamino-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan



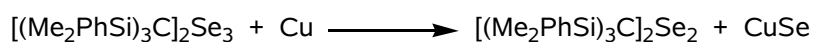
Es werden 8,5 g (38,3 mmol) P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in 100 ml n-Pentan gelöst. Bei - 10 °C werden 19,2 ml (38,4 mmol) 2N Lithiumdiisopropylamid-Lösung zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde bei gleicher Temperatur weiter gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das ausgefallene Lithiumchlorid wird durch Filtration über Celite entfernt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Fraktionierte Destillation des dunklen Rückstandes bei 0,1 mbar und 55 °C liefert die Titelverbindung als leuchtend gelben Feststoff.

Ausbeute: 10,0 - 10,2 g (90 - 92 %)

Schmelzpunkt: ca. 42 °C

6.3 Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]diselan



Es werden 5 g (4,7 mmol) Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan in 100 ml Dioxan gelöst und bei 85 °C 11 Tage gerührt. Während dieser Zeit werden nach und nach 0,31 g (4,9 mmol) Kupferpulver dazu gegeben. Nach Ende der Zugabe wird für weitere 2 Tage bei 85 °C gerührt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich ein dunkel-

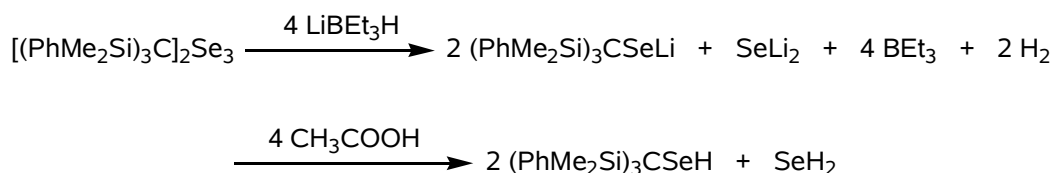
grauer Feststoff ab. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird mit Toluol extrahiert, welches anschließend im Rotationsverdampfer wieder entfernt wird.

Vorsichtiges Waschen mit wenig kaltem Toluol und Trocknung im Vakuum liefert einen roten Feststoff, der etwas dunkler als die Ausgangsverbindung ist und mittels ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Das ^{77}Se -Spektrum (C_6D_6) zeigt drei Signale bei 667, 555 und 460 ppm mit einer relativen Signalintensität von 1:2:1. Die beiden ersten Signale können dem Edukt Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan zugeordnet werden. Das Dritte kann dem Diselan zugeordnet werden.

Eine Trennung beider Verbindungen mittels Säulenchromatographie oder fraktionierter Kristallisation ist nicht gelungen.

6.4 Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol

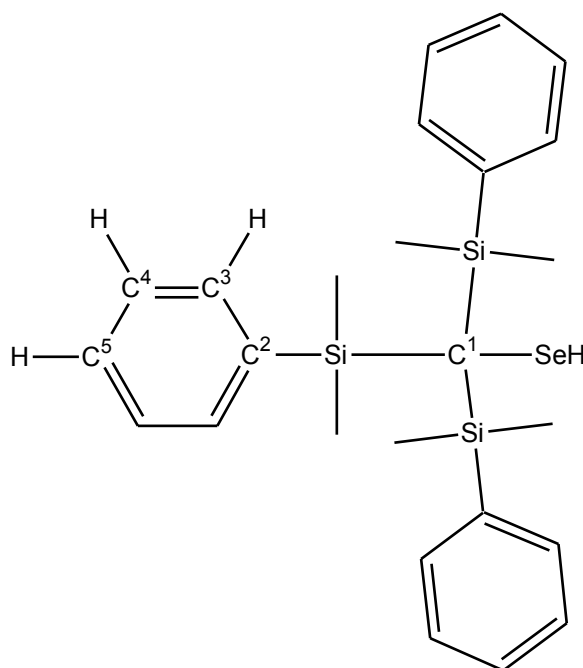


1,07 g (1 mmol) Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan werden in 50 ml THF gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit 4,1 ml 1M LiBEt₃H-Lösung (Superhydrid) versetzt. Dabei entfärbt sich die rote Lösung innerhalb der folgenden fünf Minuten, wobei eine Gasentwicklung zu beobachten ist. Nachdem weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt worden ist, werden vier Äquivalente Essigsäure (99,9 %-ig) zugegeben. Dabei ist erneut eine Gasbildung zu beobachten. Alle flüchtigen Bestandteile werden anschließend im Ölpumpenvakuum entfernt, wobei ein leicht gelber Feststoff erhalten wird. Dieser wird in 5 ml Toluol aufgenommen und mehrmals zur Abtrennung von unlöslichen Rückständen mit der gleichen Menge Toluol gewaschen.

Die Lösung wird im Ölpumpenvakuum von den flüchtigen Bestandteilen befreit. Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol wird dabei als fast farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0,31 - 0,35 g (63 - 71%)

Schmelzpunkt: 171 - 174°C (Zers.)



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 600 MHz): $\delta = 7,75\text{-}7,65$ ppm (m, 6 H, C^4);
 $\delta = 7,21\text{-}7,12$ (m, 9 H, C^3/C^5);
 $\delta = 0,23$ ppm (s, 18 H, CH_3);
 $\delta = -0,24$ ppm (s, 1 H, SeH , $^1J_{\text{H,Se}} = 28,7$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 150,9 MHz): $\delta = 139,9$ ppm (C^2);
 $\delta = 135,7$ ppm (C^4);
 $\delta = 129,5$ ppm (C^5);

$\delta = 127,8 \text{ ppm (C}^3\text{)};$ $\delta = 4,4 \text{ ppm (C}^1\text{)};$ $\delta = 0,5 \text{ ppm (CH}_3\text{)}$ $^{29}\text{Si-NMR (C}_6\text{D}_6, 59,6 \text{ MHz): } \delta = -3,45 \text{ ppm}$ $^{77}\text{Se-NMR (D}_6\text{D}_6, 57,3 \text{ MHz): } \delta = -3,7 \text{ ppm}$ MS (EI, 70 eV): $m/z = 498 \text{ (M)}; 420 \text{ (M-Ph)}; 135 \text{ (SiMe}_2\text{Ph)}$ IR: $2300 \text{ cm}^{-1} \text{ (w, Se-H}_{\text{vib}}\text{)}$ Raman: $2300 \text{ cm}^{-1} \text{ (s, Se-H}_{\text{vib}}\text{)}$ EA: $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{SeSi}_3 \text{ (M = 497,8 g/mol)}$

ber.: C: 60,3 % H: 6,9 %

gef.: C: 59,4 % H: 6,9 %

6.5 Nitrosierungsversuche von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol und Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol

6.5.1 Reaktion von Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol mit *t*Butylnitrit



Es werden 0,45 g (1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 20 ml Toluol gelöst. Bei -20 °C werden vorsichtig 1,3 ml (10 mmol) *t*Butylnitrit 90 %ig zugegeben, wobei sich die anfangs farblose Lösung nach kurzer Zeit tiefgrün/dunkelrot färbt.

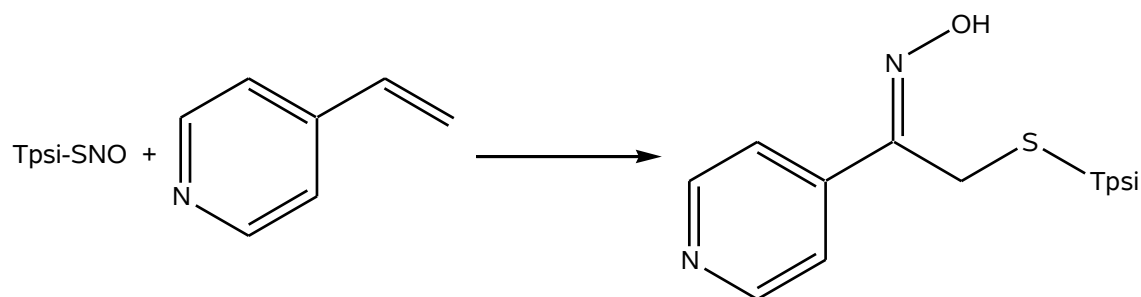
6.5.2 Reaktion von Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol mit *t*Butylnitrit



Es werden 0,5 g (1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol in 20 ml Toluol gelöst. Bei -80 °C werden vorsichtig 1,3 ml (10 mmol) *t*Butylnitrit 90 %ig zugegeben, wobei sich die anfangs fast farblose Lösung innerhalb weniger Minuten tiefgrün/dunkelrot färbt.

6.6 Abfangversuche der Nitrosospezies

6.6.1 Reaktion von S-Nitroso-[tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol mit 4-Vinylpyridin



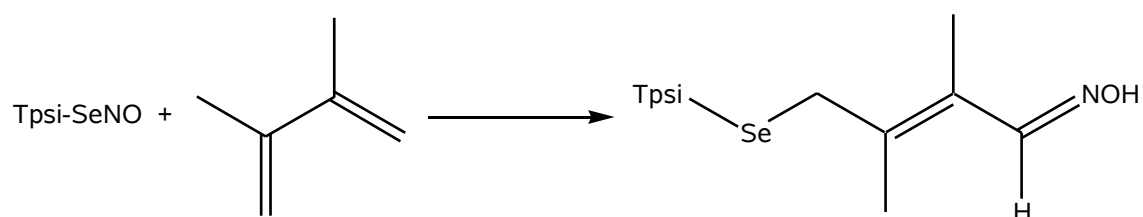
Es werden 1,8 g (4 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 40 ml Toluol gelöst. Bei -20 °C werden vorsichtig 5,2 ml (40 mmol) *t*Butylnitrit 90 %ig zugegeben, wobei sich die anfangs farblose Lösung nach kurzer Zeit tiefgrün/dunkelrot färbt. Es wird für zwei Stunden bei -20 °C gerührt. Anschließend werden vorsichtig 6 ml 4-Vinylpyridin zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 18 Stunden auf 20 °C erwärmt. Danach hat es einen dunkelbraunen Farbton angenommen.

Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der zähe braune Rückstand in 2 ml C₆D₆ aufgenommen und mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

¹³C-NMR (C₆D₆, 50,3 MHz): δ = 150,7 ppm (Oxim-Kohlenstoff)

Eine Aufreinigung des Rohproduktes mittels Säulenchromatographie (Toluol/SiO₂) ist nicht erfolgreich.

6.6.2 Reaktion von Se-Nitroso-[tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol mit 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien



Es werden 1,5 g (3 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol in 40 ml Toluol gelöst. Bei -80 °C werden vorsichtig 3,9 ml (30 mmol) *t*Butylnitrit 90 %ig zugegeben, wobei sich die anfangs fast farblose Lösung innerhalb weniger Minuten tiefgrün/dunkelrot färbt. Nach Zugabe von 2,3-Dimethylbuta-1,3-dien wird die Reaktionslösung für fünf Tage bei -60 °C gerührt. Dabei setzt sich ein farbloser Feststoff aus der nun roten Lösung ab. Es wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit löst sich der Feststoff wieder auf, während später neben einer beobachteten Gasbildung neuer Feststoff ausfällt. Die Farbe der Lösung verändert sich von rot nach braun.

Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der zähe braune Rückstand in 2 ml C₆D₆ aufgenommen und mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht.

Dabei kann kein Signal im Bereich von 150 ppm beobachtet werden. Viele Signale im Bereich zwischen 140 und 120 ppm und zwischen 10 und 0 ppm werden beobachtet. Sie können keiner Verbindung eindeutig zugeordnet werden.

6.7 Versuche zur Darstellung von Iod-tris(phenyldimethylsilyl)methylsulfan

6.7.1 Direkte Reaktion in THF

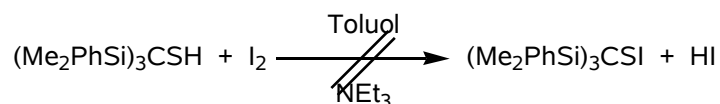


Zu einer Lösung von 0,45 g (1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 5 ml THF werden 0,38 g (3 mmol) elementares Iod gegeben. Es wird für 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Färbung der Lösung verändert sich dabei nicht. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt. Eine Aufreinigung mittels Säulenchromatographie gelingt nicht. Auch der Versuch, das Produkt durch Umkristallisation sauber zu erhalten, verläuft nicht erfolgreich.

Eine Charakterisierung erfolgt daher aus dem braunen Rohprodukt unter Verwendung von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Signal des Thiolwasserstoffes bei einer Verschiebung von 1,69 ppm zu erkennen. Weitere breite Signale bei chemischen Verschiebungen um 3 und um 1,5 ppm deuten auf das Vorhandensein von polymerisiertem THF hin. Zwischen 0,5 und 0 ppm sind viele verschiedene Signale zu erkennen, die von nicht weiter bestimmbareren Neben- und Folgeprodukten stammen oder dem Edukt zuzuordnen sind.

6.7.2 Direkte Reaktion in Toluol in Anwesenheit von Triethylamin



Es werden 0,83 g (1,8 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 20 ml Toluol gelöst und mit 5 ml Triethylamin versetzt. Bei Raumtemperatur werden 4 Äquivalente elementares Iod zugegeben und für 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit verfärbt sich die Lösung orange-braun, und es kann die Abscheidung eines

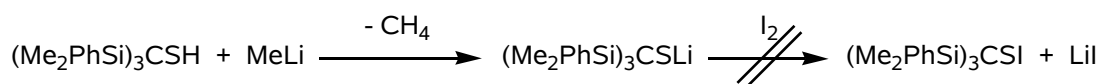
weißen Feststoffes beobachtet werden. Der Feststoff wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen. Die Toluolphasen werden vereinigt. Im Ölpumpenvakuum werden alle flüchtigen Inhaltsstoffe entfernt. Eine weitere Aufreinigung des erhaltenen braunen Rückstandes ist nicht möglich.

Die Charakterisierung erfolgt durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Im Bereich der Silylprotonen zwischen 1 und 0 ppm sind mehrere Dutzend Signale vorhanden, die sich keiner Substanz zuordnen lassen. Im tieferen Feld sind Reste von Triethylamin (Quartett bei 2,4 ppm) und Toluol (Singulett bei 2,2 ppm) zu erkennen. Bei 1,7 ppm ist außerdem deutlich das Signal des Thiolwasserstoffes zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist auch viele Signale auf, die keiner Substanz zugeordnet werden können. Nur das Signal des CH_2 -Kohlenstoffes von Triethylamin bei 46 ppm und des Methylkohlenstoffes von Toluol bei 21 ppm lassen sich zuordnen. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms von Iodsulfan, welches im Bereich zwischen 15 und 20 ppm zu erwarten wäre, wird nicht beobachtet.

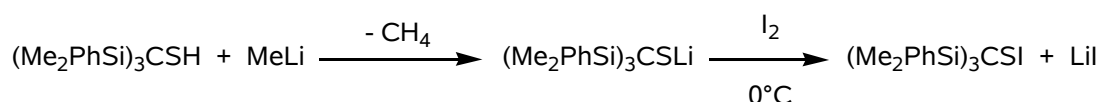
6.7.3 Reaktion des Lithiumthiolats mit elementarem Iod bei Raumtemperatur



Zu einer Lösung von 0,45 g (1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 10 ml THF werden bei Raumtemperatur 0,6 ml einer 1,6 M Methyllithium-Lösung gegeben. Die Lösung erwärmt sich dabei ein wenig, wird hellbraun, und es ist eine Gasbildung zu beobachten. Es wird für 10 Minuten gerührt, damit die Lösung wieder Raumtemperatur annimmt. Anschließend werden 0,25 g (1 mmol) elementares Iod zugegeben und für weitere 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit färbt sich die Lösung rot-braun. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene braune Rückstand mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Neben den Signalen des deuterierten Lösungsmittels sind auch die Signale von THF-Resten zu erkennen. Weiterhin sind eine Vielzahl von Signalen im Silyl-Bereich vorhanden, von denen keines zugeordnet werden kann. Ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 19,4$ ppm ist im Bereich des erwarteten quartären Kohlenstoffes, kann aber im DEPT135-Spektrum nicht als solcher bestätigt werden. Im Phenyl-Bereich des Spektrums sind auch viele Signale vorhanden, die nicht zugeordnet werden können.

6.7.4 Reaktion des Lithiumthiolats mit elementarem Iod bei 0°C



Eine Lösung von 0,45 g (1 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol in 10 ml THF wird auf 0°C gebracht. Die zuerst fast farblose Lösung färbt sich dabei unter Gasentwicklung hellbraun. Es wird 10 Minuten gerührt. 0,25 g (1 mmol) elementares Iod werden vorsichtig hinzugegeben. Es wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit ändert sich die Farbe der Lösung von tief-violett nach dunkelrot. Das Lösungsmittel und alle weiteren Flüchtigen Stoffe werden im Ölpumpenvakuum entfernt, und man erhält einen zähen dunkelroten Rückstand, der schnell mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht wird.

Neben den Signalen des deuterierten Lösungsmittels sind auch die Signale von THF-Resten zu erkennen. Weiterhin sind eine Vielzahl von Signalen im Silyl-Bereich vorhanden, von denen keines zugeordnet werden kann. Ein Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 19$ ppm ist im Bereich des erwarteten quartären Kohlenstoffes und kann im DEPT135-Spektrum als solcher bestätigt werden. Im Phenyl-Bereich des Spektrums sind auch viele Signale vorhanden, die nicht zugeordnet werden können.

6.8 Reaktionen des Triselenids mit elementarem Iod

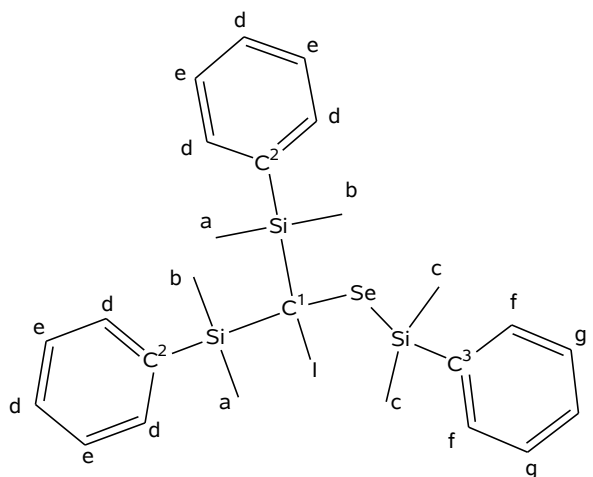
6.8.1 Reaktionsdauer drei Stunden

1,07 g (1 mmol) Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan werden in 10 ml Toluol gelöst. Es wird ein Äquivalent elementares Iod, in 10 ml Toluol gelöst, dazu gegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheidet sich graues Selen als schwarz-grauer pulvriger Feststoff ab. Es wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Das erhaltene braune Rohprodukt wird NMR-spektroskopisch untersucht.

Das ^{77}Se -Spektrum (C_6D_6) zeigt zwei Signale bei 460 und 334 ppm mit einer relativen Signalintensität von 1:3. Das erste der beiden Signale kann Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]diselan zugeordnet werden.

Eine Reinigung des Rohproduktes durch Waschen mit n-Pentan liefert einen braunen Feststoff, der im ^{77}Se -NMR-Spektrum eine Verschiebung von 334 ppm aufweist.



^1H -NMR (C_6D_6 , 300 MHz):
 $\delta = 7,97 - 7,91$ ppm (m, (e));
 $\delta = 7,68 - 7,64$ ppm (m, (g));
 $\delta = 7,25 - 7,20$ ppm (m, (d));

$\delta = 6,99 - 6,81 \text{ ppm (m, (f))};$
 $\delta = 0,83 \text{ ppm (s, (a)/(b))};$
 $\delta = 0,48 \text{ ppm (s, (c))};$
 $\delta = 0,46 \text{ ppm (s, (a)/(b))}$
 $^{13}\text{C-NMR (C}_6\text{D}_6, 150,9 \text{ MHz): } \delta = 17,9 \text{ ppm (C}^1\text{)};$
 $\delta = 10,6 \text{ ppm (a / b)};$
 $\delta = 3,8 \text{ ppm (c)};$
 $\delta = 2,6 \text{ ppm (a / b)}$

MS (EI, 70 eV):

 $m/z = 497 \text{ (M - I)}; 419 \text{ (M - (I, C}_6\text{H}_6\text{))}; 362$
 $((\text{PhMe}_2\text{Si})_2\text{CSe}); 135 \text{ (PhMe}_2\text{Si)}$

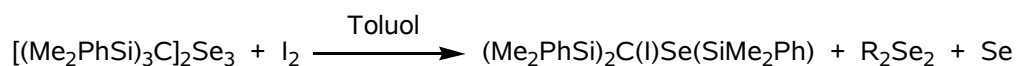
EA:

 $\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{ISeSi}_3$

ber.:	C: 48,15 %	H: 5,33 %
-------	------------	-----------

gef.:	C: 44,70 %	H: 5,29 %
-------	------------	-----------

6.8.2 Reaktionsdauer vier Tage



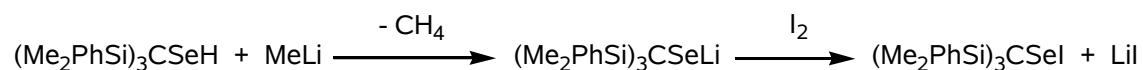
1,07 g (1 mmol) Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan werden in 10 ml Toluol gelöst. Es wird ein Äquivalent elementares Iod, in 10 ml Toluol gelöst, dazu gegeben und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dabei scheidet sich graues Selen als schwarz-grauer pulvriger Feststoff ab. Es wird filtriert und alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt.

Der erhaltene braune Feststoff wird mit ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht.

Im Spektrum sind zwei Signale zu erkennen. Das erste ist ein Singulett bei einer Verschiebung von 334 ppm. Das zweite Signal ist bei einer Verschiebung von 250 ppm zu erkennen und von der Intensität drei mal so groß wie das erste.

Durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Toluol/Ethylacetat 1:1) kann ein orange-roter Feststoff isoliert werden, der im ^{77}Se -NMR eine Verschiebung von 250 ppm aufweist.

6.9 Reaktion des Lithiumselenolats mit elementarem Iod

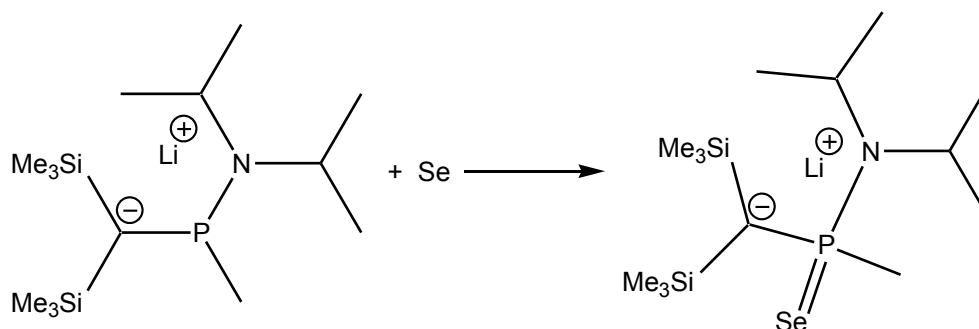


Es werden 0,14 g (0,28 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol in 20 ml Toluol gelöst. Anschließend werden vorsichtig 0,18 ml 1,6 M Methyllithium-Lösung zugegeben. Dabei fällt nach kurzer Zeit ein weißer Feststoff aus. Es werden 0,07 g (0,28 mmol) elementares Iod zugegeben, wobei sich der weiße Feststoff langsam auflöst und die Lösung einen braunen Farbton annimmt. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt und der erhaltene braune Rückstand durch ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht.

Es konnten drei Signale im ^{77}Se -NMR-Spektrum erhalten werden. Alle haben in etwa die gleiche Signalintensität. Allerdings ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufgrund zu geringer Konzentration schlecht. Das erste Signal ist bei einer Verschiebung von 913 ppm zu erkennen und lässt sich dem anorganischen Iodselan Se_2I_2 zuordnen. Das zweite Signal liegt bei einer Verschiebung von 646 ppm. Es kann dem gewollten Produkt Tris(phenyldimethylsilyl)methanselenyliodid zugeordnet werden. Das letzte Signal erscheint bei einer chemischen Verschiebung von 337 ppm und kann dem Produkt zugeordnet werden, welches auch bei der Reaktion von Bis[tris(phenyldimethylsilyl)methyl]triselan mit elementarem Iod erhalten wird.

6.10 Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

6.10.1 Mit elementarem Selen



Es werden 6,3 mmol Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 30 ml THF gelöst und auf -50°C abgekühlt. Es wird vorsichtig 1 Äquivalent Methyllithium (1,6 M) zugetropft und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit bildet sich das Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 40,5$ ppm im ^{31}P -NMR und färbt die Reaktionslösung leicht orange. Es wird wieder auf -50°C abgekühlt und 0,5 g (6,3 mmol) graues Selen hinzu gegeben. Nach einer Stunde Rühren bei -50°C wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene klare Lösung ist gelb-orange gefärbt.

Eine Isolierung des Produktes ist nicht gelungen. Daher erfolgt die Charakterisierung mittels ^{31}P - und ^{77}Se -NMR Spektroskopie.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 27,34$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 1,6$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 599$ Hz);

$\delta = 7,76$ ppm (s; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 541$ Hz);

$\delta = -1,21$ ppm (s; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 534$ Hz);

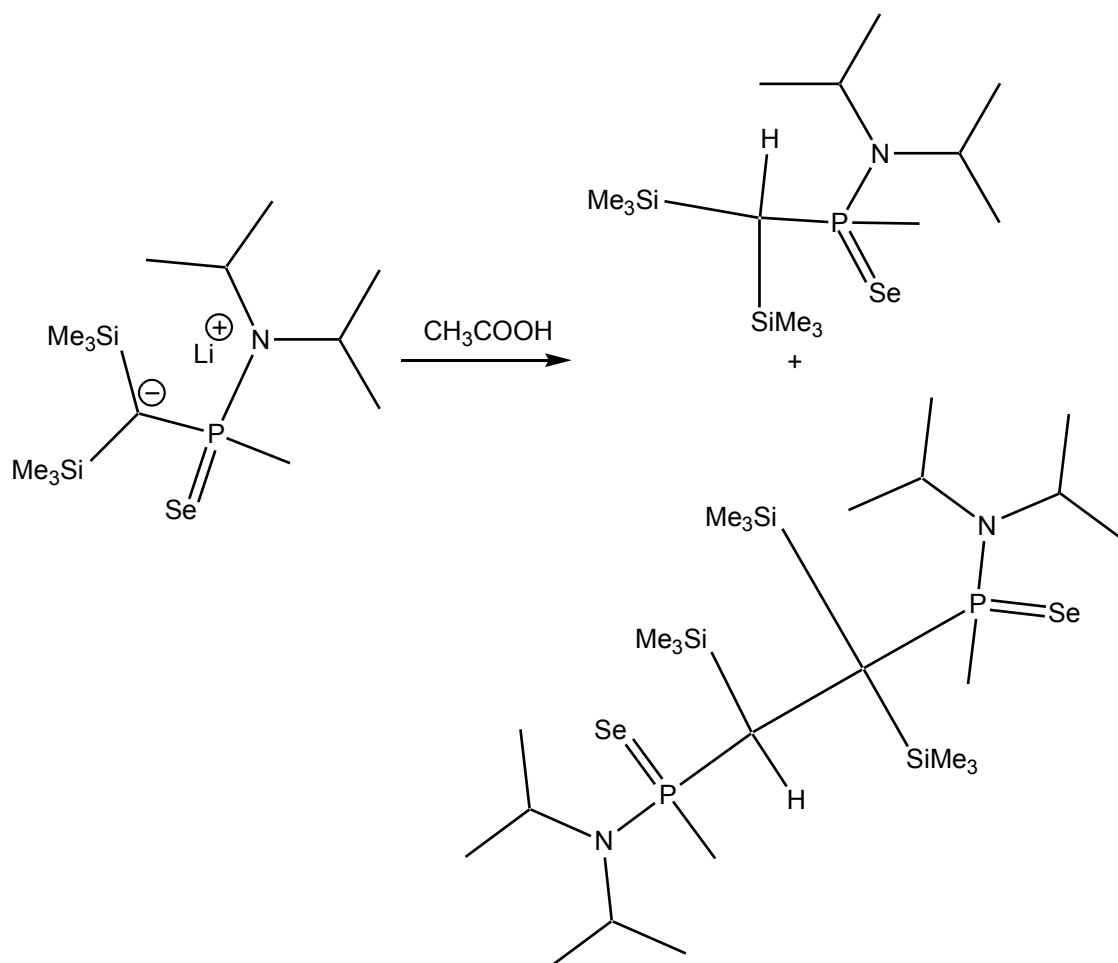
Weiterhin sind in dem Spektrum noch viele weitere Signale im Bereich zwischen 50 und 0 ppm zu beob-

achten, die Kopplungen oder Se-Satelliten aufweisen. Allerdings können sie nicht zugeordnet werden.

^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = 95 \text{ ppm}$ (d; $^1J_{\text{Se,P}} = 534 \text{ Hz}$)

Weitere Signale, die Kopplungen zu Phosphor-Atomen haben, sind nicht zu beobachten.

6.10.2 Mit elementarem Selen und Essigsäure



Die in analog zu 6.10.1 hergestellte Lösung wird im NMR-Rohr auf -50°C gekühlt, mit Essigsäure versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Während dieser Zeit hellt sich die anfangs orangefarbige Lösung spürbar auf und nimmt einen gelben Farb-

6.10 Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan 138

ton an. Zusätzlich fällt ein weißer Feststoff aus. Anschließend wird die Probe mit ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie untersucht.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 20,38$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,2$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 663$ Hz);

$\delta = 9,78$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,1$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 654$ Hz);

$\delta = -12,41$ ppm (s; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 697$ Hz);

Zusätzlich zu den drei Hauptsignalen sind noch eine Reihe weiterer Signale im Bereich von 50 bis 0 ppm zu beobachten. Diese besitzen teilweise Se-Satelliten oder Multiplett-Charakter und können nicht zugeordnet werden.

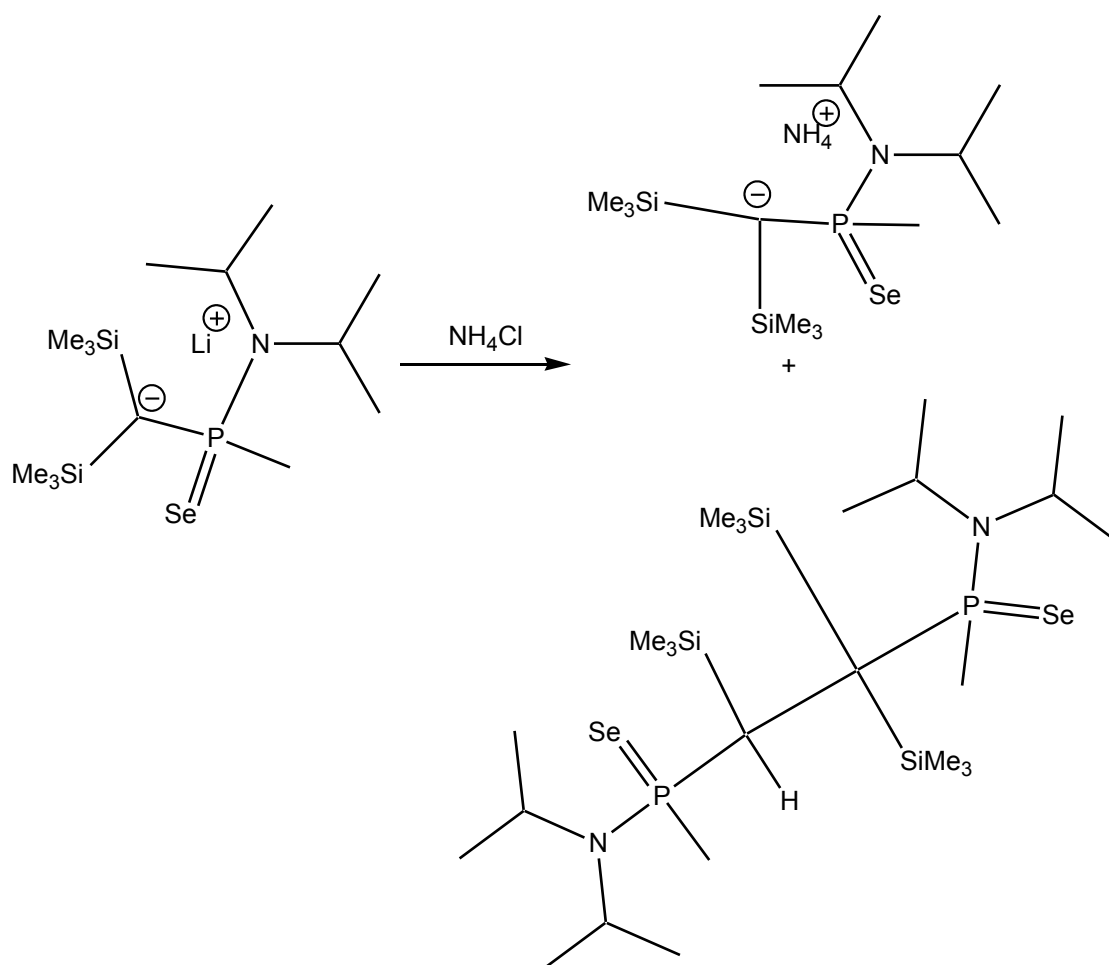
^{77}Se -NMR (D_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = -157$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 654$ Hz);

$\delta = -160$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 663$ Hz);

$\delta = -267$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 697$ Hz);

6.10.3 Mit elementarem Selen und Ammoniumchlorid

Eine auf -50°C abgekühlte Lösung von **17** wird im NMR-Rohr mit wenigen Kristallen Ammoniumchlorid versetzt. Man lässt langsam auftauen und untersucht die Probe mit ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie.



^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 21,58$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 666$ Hz);

$\delta = 9,62$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 659$ Hz);

$\delta = -1,07$ ppm (s; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 539$ Hz);

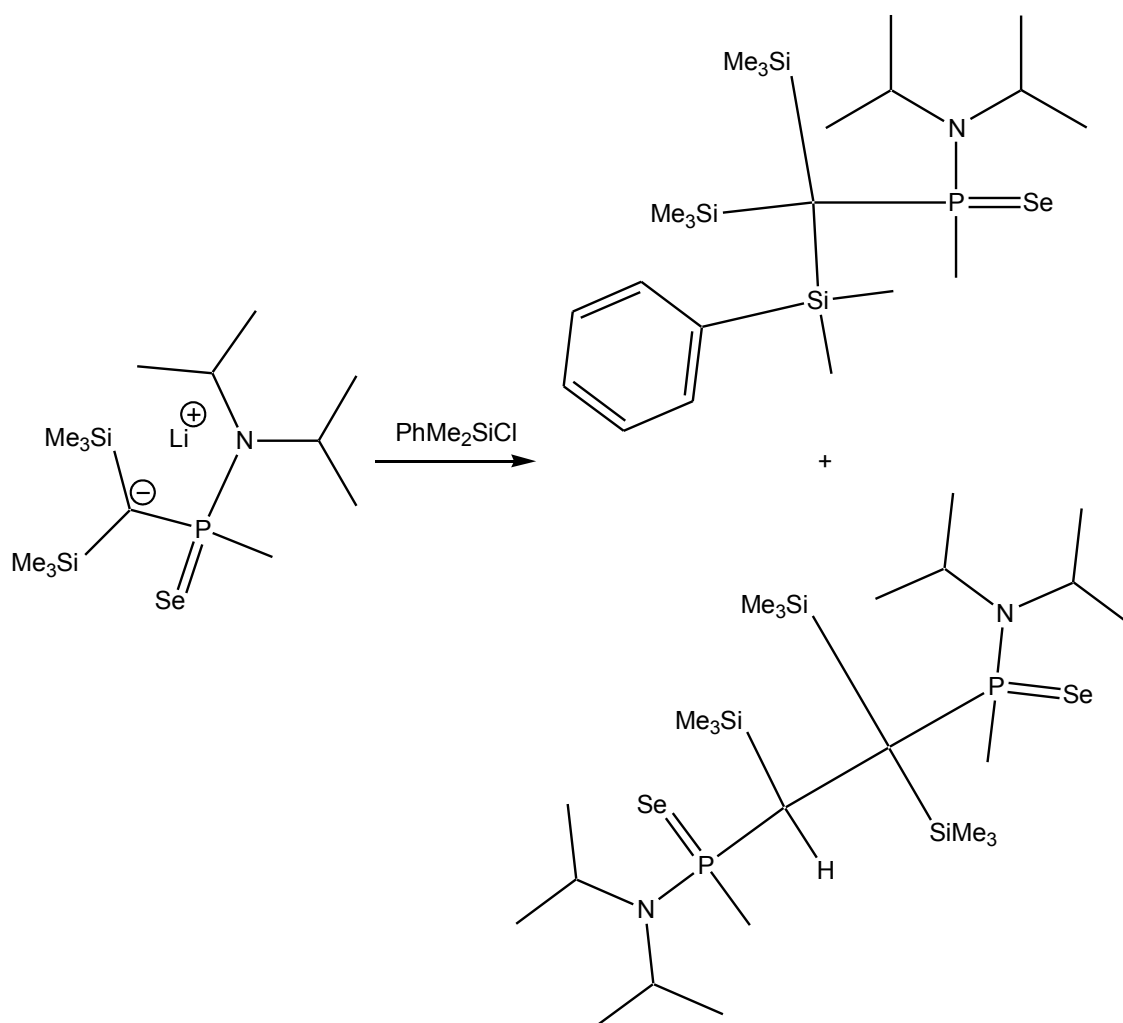
Eine Reihe von Signalen sind zusätzlich zu den drei Hauptsignalen im Bereich von 50 bis 0 ppm vorhanden. Diese sind zum Teil als Multipletts zu beschreiben oder weisen Se-Satelliten auf.

6.10 Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

140

^{77}Se -NMR (D_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = 104$ ppm (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 539$ Hz);
 $\delta = -157,6$ ppm (d; $^1J_{\text{Se,P}} = 666$ Hz);
 $\delta = -158,4$ ppm (d; $^1J_{\text{Se,P}} = 659$ Hz)

6.10.4 Mit elementarem Selen und Phenyldimethylchlorsilan



Zu einer frisch hergestellten Lösung von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan wird bei -50°C ein Äquivalent graues Selen gegeben. Es wird eine Stunde bei -50°C gerührt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene klare orangefarbige Lösung wird wieder auf -50°C abgekühlt und vorsichtig mit einem Äquivalent Phenyldimethylchlorsilan versetzt. Nachdem wie-

6.10 Reaktion von Lithium-diisopropylamido-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

141

der eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt worden ist, lässt man die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmen.

Die Charakterisierung erfolgt durch ^{31}P - und ^{77}Se -NMR-Spektroskopie der Reaktionslösung, da eine Isolierung des Produktes nicht erfolgreich ist.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 22,48$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 665$ Hz);

$\delta = 10,39$ ppm (d; $^x\text{J}_{\text{P,P}} = 3,4$ Hz; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 659$ Hz);

$\delta = -12,16$ ppm (s; $^1\text{J}_{\text{P,Se}} = 706$ Hz);

Weiterhin sind im Bereich von 50 bis 0 ppm eine Vielzahl von weiteren Signalen auszumachen, die teilweise Kopplungen aufzuweisen scheinen oder Satelliten besitzen.

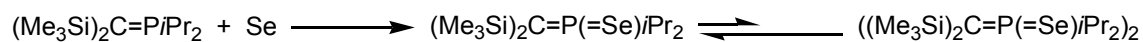
^{77}Se -NMR (D_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = -160,5$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 659$ Hz);

$\delta = -161,5$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 665$ Hz);

$\delta = -268$ ppm (d; $^1\text{J}_{\text{Se,P}} = 706$ Hz);

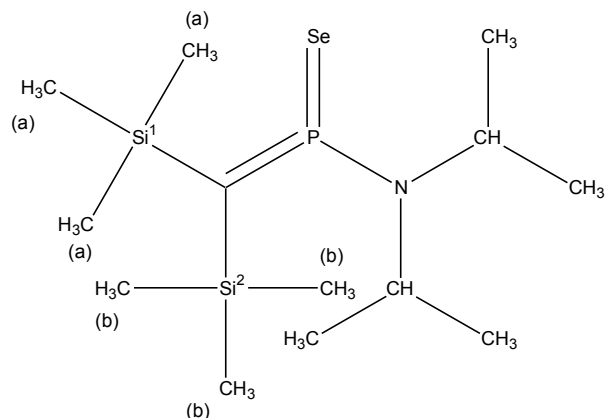
6.11 Reaktionen von Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan

6.11.1 Mit elementarem Selen



Es werden 2,1 g (7,2 mmol) Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml THF mit einem Äquivalent grauen Selen über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei färbt sich die anfangs gelbe Lösung rot und ist vollständig klar. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum bleibt eine ölige rote Flüssigkeit zurück. Diese wird in 3 ml n-Pentan aufgenommen und bei -26°C gelagert.

Nach einigen Tagen lagert sich **21b** in Form tiefroter Kristalle ab, die auch für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.



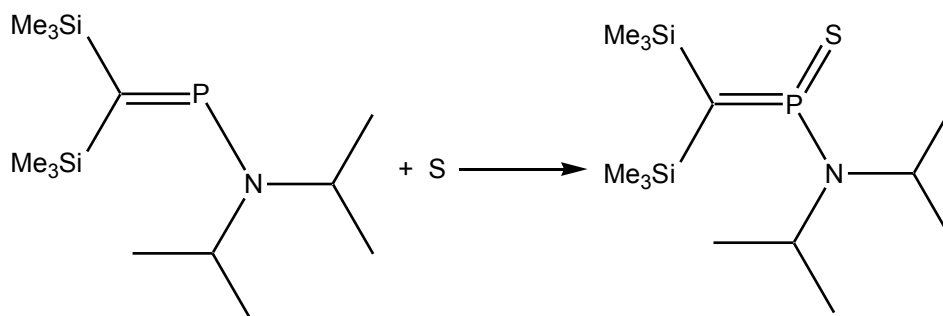
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = 3,66$ ppm (dsep, CH, $^3J_{\text{H,H}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{H,P}} = 16,2$ Hz);
 $\delta = 1,20$ ppm (dd, CHCH₃, $^3J_{\text{H,H}} = 6,7$ Hz, $^4J_{\text{H,P}} = 0,5$ Hz);
 $\delta = 0,405$ ppm (s, (b)), $\delta = 0,404$ ppm (s, (a))

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 75,5 MHz): $\delta = 48,3$ ppm (CH, $^2J_{\text{C,P}} = 10,6$ Hz);
 $\delta = 32,0$ ppm (d, C=P, $^1J_{\text{C,P}} = 76,0$ Hz);
 $\delta = 22,4$ ppm (d, CHCH₃, $^3J_{\text{C,P}} = 4,3$ Hz);
 $\delta = 2,6$ ppm (s, (b)); $\delta = 2,5$ ppm (s, (a))

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 179,2$ ppm (s, $^1J_{\text{P,Se}} = 890$ Hz)

$^{77}\text{Se-NMR}$ (C_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = 360$ ppm (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 890$ Hz)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 59,6 MHz): $\delta = -3,86$ ppm (s, (1)); $\delta = -3,87$ ppm (s, (2))

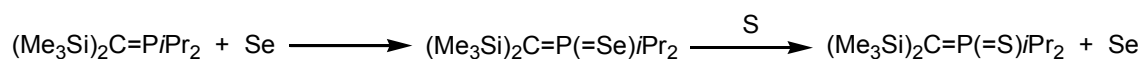
6.11.2 Mit elementarem Schwefel

Es werden 1,2 g (4,1 mmol) Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml THF gelöst. 0,13 g (4,1 mmol) elementarer Schwefel werden mit 20 ml THF dazugespült. Anschließend wird bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionslösung wird mit ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Nach 23 Stunden können drei Signale im Spektrum erkannt werden. Bei 310,8 ppm ist der Hauptpeak dem Edukt zuzuordnen. Die zwei anderen Signale mit der relativen Intensität zum Hauptsignal von 0,17 bei 70,5 ppm und 0,55 bei 28,4 ppm können nicht zugeordnet werden.

Nach einem Jahr war das Signal des Eduktes fast vollständig verschwunden. Neben einer Vielzahl von kleinen Signalen im Bereich zwischen 100 ppm und 0 ppm können zwei große Signale bei 89,8 ppm und 34,5 ppm im Verhältnis 2:1 ausgemacht werden. Beide können keiner Verbindung zugeordnet werden.

6.11.3 Mit elementarem Selen und Schwefel

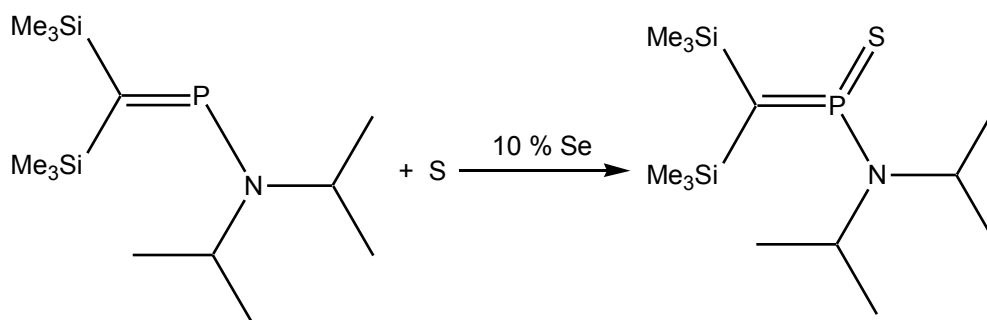
Es werden 1,7 g (5,8 mmol) Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml THF vorgelegt. Mit 15 ml THF werden 0,46 g (5,8 mmol) graues Selen dazugespült. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung rot verfärbt und klar ist. Anschließend werden 0,19 g (5,8 mmol) elementarer Schwefel

mit 10 ml THF dazugespült. Nach etwa 30 Minuten hat sich der Schwefel aufgelöst. In den folgenden drei Stunden wird die Lösung etwas dunkler, und ein dunkler Feststoff fällt aus. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum entfernt. Das entstandene rote Öl wird in 5 ml n-Pentan aufgenommen und vom unlöslichen Rückstand abgetrennt.

Die erhaltene Lösung wird mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Es sind insgesamt fünf Signale zu erkennen. Bei 179 ppm ist noch etwas von der Selenverbindung zu erkennen. Dazu kommen noch ein Signal bei 189,8 ppm, eines bei 70,5 ppm, eines bei 37,0 ppm und das Hauptsignal bei 28,4 ppm. Das Signal bei 189,9 ppm kann dem gewünschten Produkt zugeordnet werden. Für die übrigen gibt es keine Entsprechung.

6.11.4 Mit elementarem Schwefel und 10% Selen

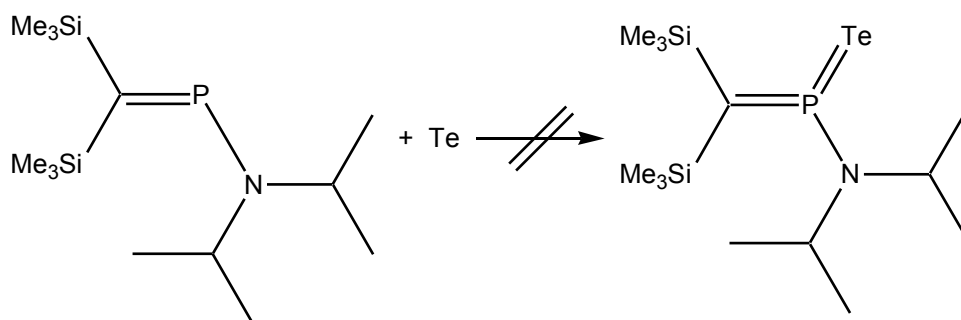


Zu einer Lösung von 1,0 g (3,4 mmol) Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 20 ml THF werden 0,11 g (3,4 mmol) elementarer Schwefel gegeben. Das Reaktionsgemisch wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei keine Reaktion außer der Auflösung des Schwefels zu beobachten ist, welche eine kräftige orangene Färbung der Lösung zur Folge hat. Anschließend werden 10 mol% graues Selen zugesetzt und weitere fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Während der Zeit hellt sich die Lösung auf und bleibt klar. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum entfernt, wodurch ein öliger orange-farbener Rückstand im Kolben verbleibt.

Dieser wird in 5 ml n-Pentan aufgenommen und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

Neben einer Vielzahl von kleinen Signalen im Bereich zwischen 100 ppm und 0 ppm, die oxidierte Phosphor-Spezies sind, gibt es ein Signal bei 310,7 ppm, welches dem Aminophosphaalken zuzuordnen ist, eins bei 189,6 ppm, welches der gewünschten Schwefelverbindung zuzuordnen ist und eins bei 179,2 ppm, welches der Verbindung **21a** zuzuordnen ist. Der Hauptpeak ist bei 28,2 ppm auszumachen und kann keiner Verbindung zugeordnet werden. Weiterhin ist ein zusätzliches Signal bei -19,0 ppm zu beobachten, welches keiner Verbindung zugeordnet werden kann.

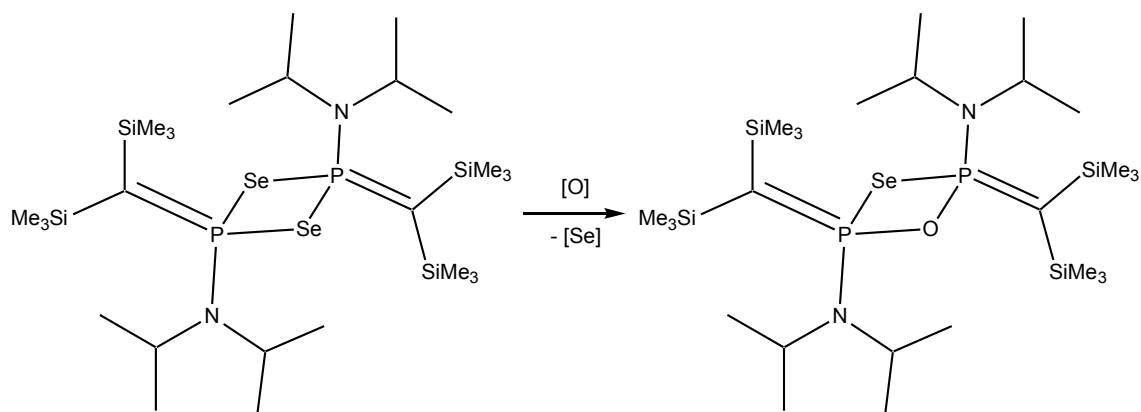
6.11.5 Mit elementarem Tellur



Es werden 3,6 g (4,7 mmol) Diisopropylamino-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in 10 ml THF vorgelegt. 0,6 g (4,7 mmol) Tellur werden mit 20 ml THF dazugespült. Es wird bei Raumtemperatur gerührt. Auch nach mehreren Monaten konnte keine Reaktion beobachtet werden.

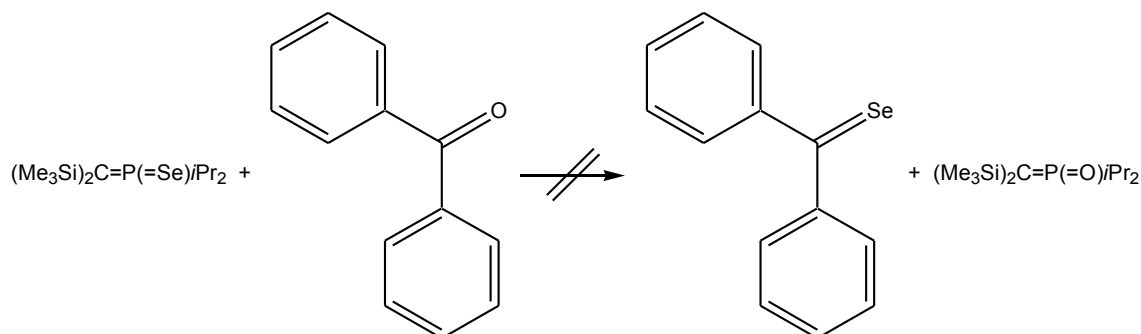
6.12 Teilweise Se/O-Austausch an **21b**

Wird die Mutterlauge von **21b** über längere Zeit bei -26°C gelagert, kommt es durch in Spuren vorhandenes Wasser und Sauerstoff zu einem partiellen Se/O-Austausch an der Stammverbindung. Dabei fällt **23** in Form von farblosen Kristallen aus der Pentanlösung aus. Die Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet.



Eine Untersuchung der Kristalle mittels NMR-Spektroskopie ist nicht gelungen, da sie von einer zähen farblosen Substanz umgeben sind und im ^{31}P -NMR-Spektrum keine Phosphor-Signale zu erkennen sind.

6.13 Reaktion von 21a mit Benzophenon

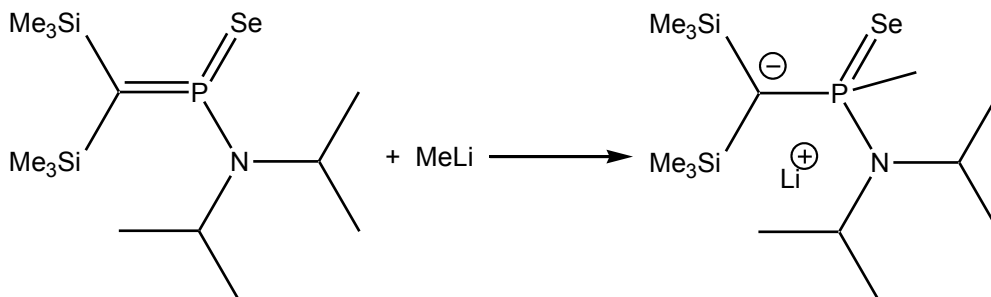


Es werden **21b** und Benzophenon in Toluol gelöst und vier Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 60 °C erhitzt. Dabei entfärbt sich die Lösung leicht, und es bildet sich ein feiner schwarz-grauer Niederschlag. Das Lösemittel wird im Ölpumpenvakuum entfernt und der Rückstand mit NMR-Spektroskopie untersucht.

Weder im ^1H - noch im ^{13}C -Spektrum können Signale des Selenobenzophenons beobachtet werden. Stattdessen werden ausschließlich unverbrauchtes Benzophenon nachgewiesen sowie verschiedene Signale im Protonen-NMR zwischen 0 und 2 ppm. Signale im ^{31}P -Spektrum bei 310 ppm, welches dem zurückgebildeten Aminophosphaalkens zuzuord-

nen ist, 200 ppm und zwischen 0 und 50 ppm lassen den Schluss zu, dass sich **21a** unter den gewählten Bedingungen zersetzt.

6.14 Reaktion von 21a mit Methyllithium



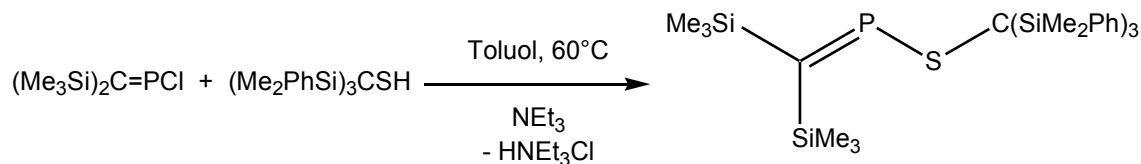
Eine Lösung von **21a** in C_6D_6 wird bei Raumtemperatur im NMR-Rohr mit 0,1 ml 1,6 M Methyllithium-Lösung versetzt. Bei Durchmischung tritt eine sofortige fast vollständige Entfärbung ein. Nach etwa 30 Minuten fällt weißer Niederschlag aus, der durch Zugabe von 0,1 ml THF wieder in Lösung gebracht wird.

Die Charakterisierung erfolgt mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 42,57$ ppm (s, $^1J_{P,Se} = 482,7$ Hz)

6.15 Darstellung neuer Thiophosphaalkene

6.15.1 Darstellung des Thiophosphaalkens 24a

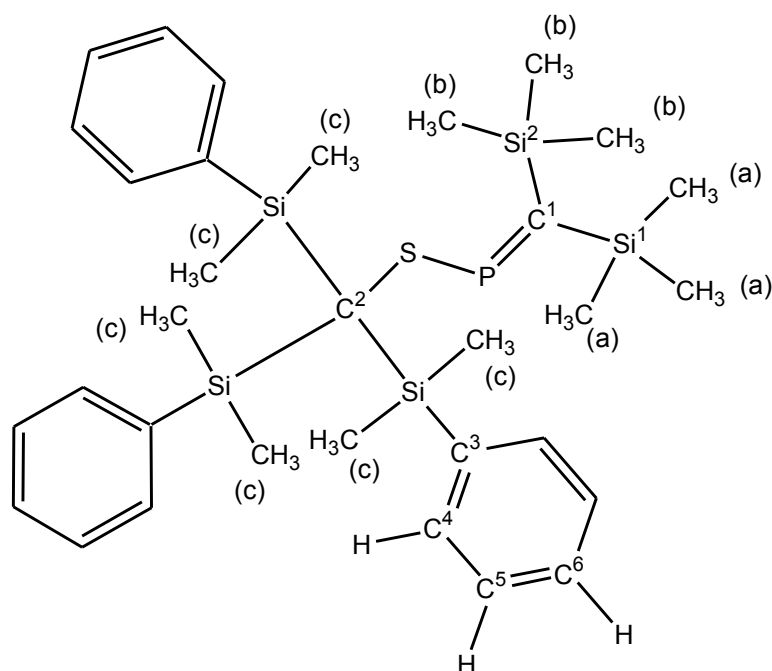


Es werden 1,66 g (7,47 mmol) P-Chlor-bis(trimethylsilyl)methylenphosphan in 50 ml Toluol gelöst und vorsichtig mit gerade soviel Triethylamin versetzt, bis die Lösung einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 3,6 g (7,47 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren für 5 Minuten auf 60°C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt.

Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen, bis er nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinten organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml Acetonitril aufgenommen und mit soviel Dichlormethan versetzt, bis er sich gerade gelöst hat. Im langsamen Gastrom wird das Dichlormethan wieder fast vollständig entfernt. Dabei fällt die Titelverbindung als fast farbloser Feststoff aus, welcher abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 3,8 - 4,0 g (80 - 85 %)

Schmelzpunkt: 117 - 119°C



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7,68 \text{ ppm}$ (m, (C^5)); $\delta = 7,17 \text{ ppm}$ (m, (C^6));
 $\delta = 7,15 \text{ ppm}$ (m, (C^4)); $\delta = 0,56 \text{ ppm}$ (s, (a));
 $\delta = 0,46 \text{ ppm}$ (s, (c)); $\delta = 0,29 \text{ ppm}$ (s, (b))

^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta = 174,7$ ppm (d, (C^1), $^1J_{\text{C,P}} = 88,7$ Hz);
 $\delta = 139,6$ ppm (C^3); $\delta = 136,6$ ppm (C^5);
 $\delta = 129,4$ ppm (C^6); $\delta = 127,6$ ppm (C^4);
 $\delta = 18,9$ ppm (d, (C^2), $^2J_{\text{C,P}} = 4,0$ Hz); $\delta = 2,45$ ppm (c);
 $\delta = 2,35$ ppm (d, (a), $^3J_{\text{C,P}} = 5$ Hz); $\delta = 1,4$ ppm (b)

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 382,6$ ppm (s)

^{29}Si -NMR (C_6D_6 , MHz): $\delta = -2$ ppm (d, (Si^2), $^2J_{\text{Si,P}} = 75,6$ Hz);
 $\delta = -2,5$ ppm (d, (Si^3), $^3J_{\text{Si,P}} = 1,3$ Hz);
 $\delta = -6,9$ ppm (d, (Si^1), $^2J_{\text{Si,P}} = 8,0$ Hz)

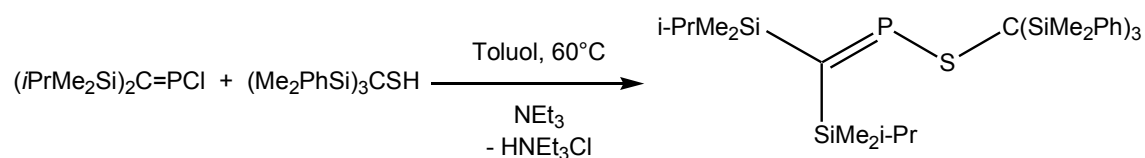
MS (EI, 70 eV): $m/z = 638$ (M); 503 (M-PhMe₂Si); 449 ((PhMe₂Si)CS);
 135 (PhMe₂Si)

EA: $\text{C}_{32}\text{H}_{51}\text{PSSi}_5$

ber.: C: 60,1 % H: 8,0 % S: 5,0 %

gef.: C: 59,6 % H: 7,6 % S: 4,8 %

6.15.2 Darstellung des Thiophosphaalkens 24b

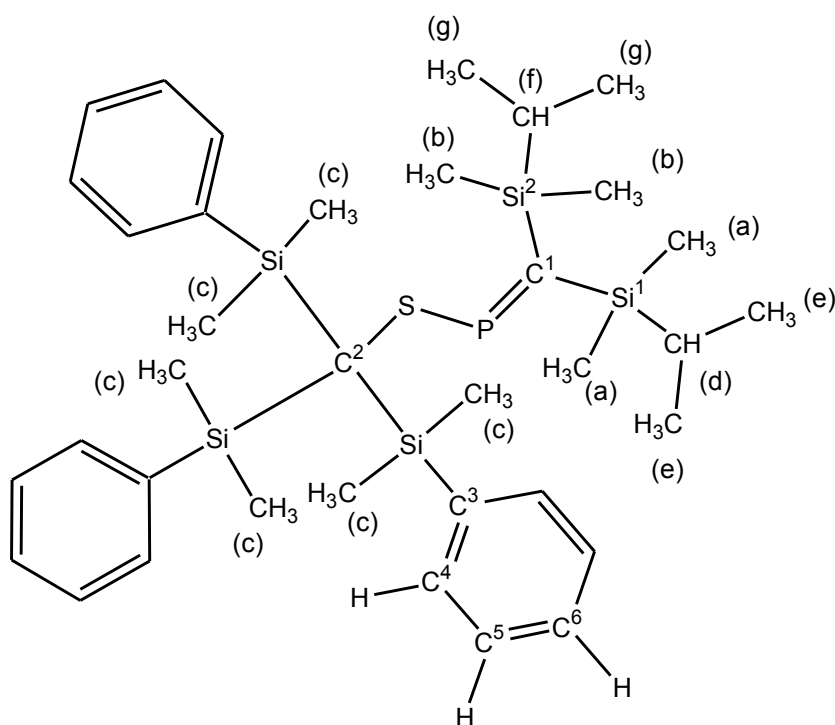


Es werden 1,5 g (5,4 mmol) P-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan in 50 ml Toluol gelöst und vorsichtig mit gerade soviel Triethylamin versetzt, bis die Lösung einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 2,4 g (5,4 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol zugegeben. Das Gemisch wird unter

Rühren für 5 Minuten auf 60°C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen, bis er nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinten organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Aus dem erhaltenen Feststoff wird die Zielverbindung mit n-Pentan extrahiert und durch vorsichtiges Einengen als leicht gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3 g (ca. 80 %)

Schmelzpunkt: 158 - 162 °C



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7,48 - 7,42$ ppm (m, C^5)
 $\delta = 6,98 - 6,92$ ppm (m, C^4/C^6)
 $\delta = 1,20$ ppm (m, (f));
 $\delta = 0,99$ ppm (d, (e), $^5J_{\text{H,P}} = 7,4$ Hz);
 $\delta = 0,65$ ppm (m, (d)/(g));

$\delta = 0,24$ ppm (s, (c));

$\delta = 0,08$ ppm (s, (b));

$\delta = -0,14$ ppm (d, (a), $^4J_{H,P} = 3,2$ Hz)

Weiterhin sind zahlreiche weitere Signale im Bereich sowohl zwischen 8,5 und 6,5 ppm als auch 2 und -1 ppm zu erkennen, die Lösungsmittelresten zuzuordnen sind sowie zu unbekannten Substanzen gehören und nicht identifizierbar sind.

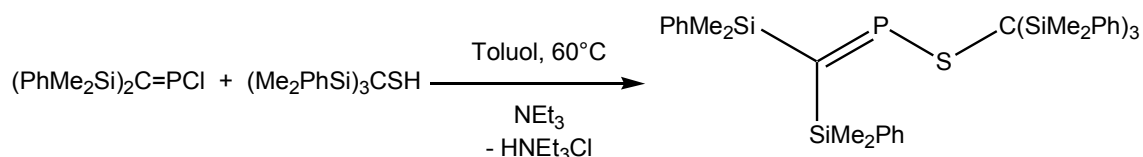
^{13}C -NMR (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta = 167,8$ ppm (d, $^1J_{C,P} = 88$ Hz)

Weitere Signale im Bereich von Phenylgruppen und zwischen 35 und -5 ppm können nicht eindeutig einer Substanz zugeordnet werden, da sie zu dicht zusammen liegen und daher im HSQC- sowie HMBC-Spektrum nicht genau genug aufgelöst sind.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 384,8$ ppm (s)

Weitere etwa 20 Signale unterschiedlicher Intensitäten sind im Bereich zwischen 50 und 0 ppm zu erkennen. Sie können keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

6.15.3 Darstellung des Thiophosphaalkens 24c



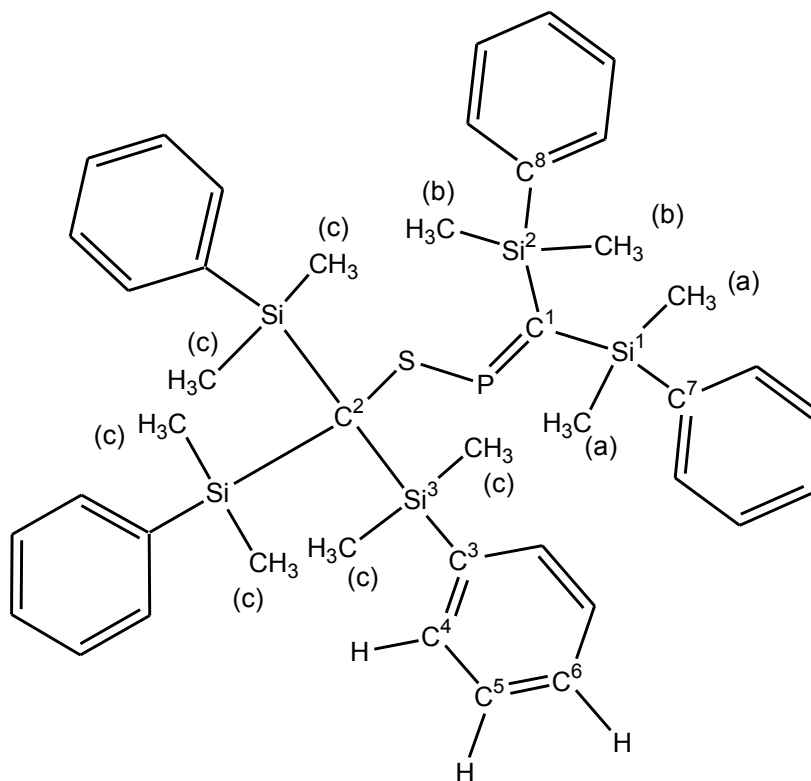
Es werden 5,3 g (15 mmol) P-Chlor-bis(dimethylphenylsilyl)methylenphosphan in 50 ml Toluol gelöst und vorsichtig mit gerade soviel Triethylamin versetzt, bis die Lösung einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 7,2 g (15

mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren für 5 Minuten auf 60°C erwärmt und für vier Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen, bis er nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinten organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der klebrige gelbe Rückstand wird mit Acetonitril und dem gleichen Volumen Dichlormethan versetzt und zwei Tage unter Stickstoff stehen gelassen.

Nach einigen Tagen scheidet sich die Titelverbindung als hellgelber Feststoff ab, wobei auch Kristalle gewachsen sind, die geeignet für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Ausbeute: 9,5 g (ca. 83 %)

Schmelzpunkt: 180 - 185 °C



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7,46$ ppm (C^5); $\delta = 7,17$ ppm (C^4); $\delta = 7,15$ (C^6);
 $\delta = 0,56$ ppm (s, (b)); $\delta = 0,52$ ppm (d, (a), $^4J_{\text{H,P}} = 2,3$ Hz);
 $\delta = 0,39$ ppm (s, (c))

Des weiteren wurden Multipletts zwischen 7,70 und 7,63 ppm, 7,61 und 7,58 ppm und 7,31 und 7,18 ppm gefunden, die den Protonen der Phenylringe der Phosphoralkenseite zuzuordnen sind.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta = 167,5$ ppm (d, (C^1), $^1J_{\text{C,P}} = 88,8$ Hz);
 $\delta = 140,2$ ppm (d, (C^8), $^3J_{\text{C,P}} = 3,2$ Hz);
 $\delta = 139,8$ ppm (C^7); $\delta = 139,4$ ppm (C^3);
 $\delta = 134,6$ ppm (C^5); $\delta = 129,3$ ppm (C^6);
 $\delta = 127,6$ ppm (C^4); $\delta = 2,6$ ppm (d, (c), $^4J_{\text{C,P}} = 4,4$ Hz);

$\delta = 1,2$ ppm (a); $\delta = 1,0$ ppm (b)

Weitere Signale, die nicht genau zugeordnet werden konnten, sind bei 136,6 ppm, 135,6 ppm, 134,3 ppm, 129,5 ppm, 129,1 ppm, 128,2 ppm, 128,1 ppm, 127,9 ppm zu finden. Dabei handelt es sich um die Signale der Kohlenstoff-Kerne der Phenylringe der Phosphaalkenseite der Verbindung.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 397,5$ ppm

MS (ESI, MeCN/Toluol 1:1): $m/z = 763$ [M + p]

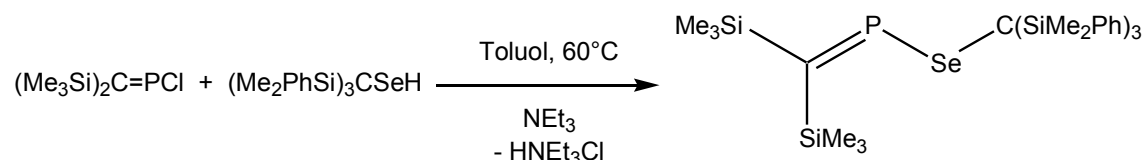
EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{55}\text{PSSi}_5$ (M = 763,4 g/mol)

ber.: C: 66,1 % H: 7,3 % S: 4,2 %

gef.: C: 64,5 % H: 7,4 % S: 6,2 %

6.16 Darstellung neuer Selenophosphaalkene

6.16.1 Darstellung des Selenophosphaalkens 25a

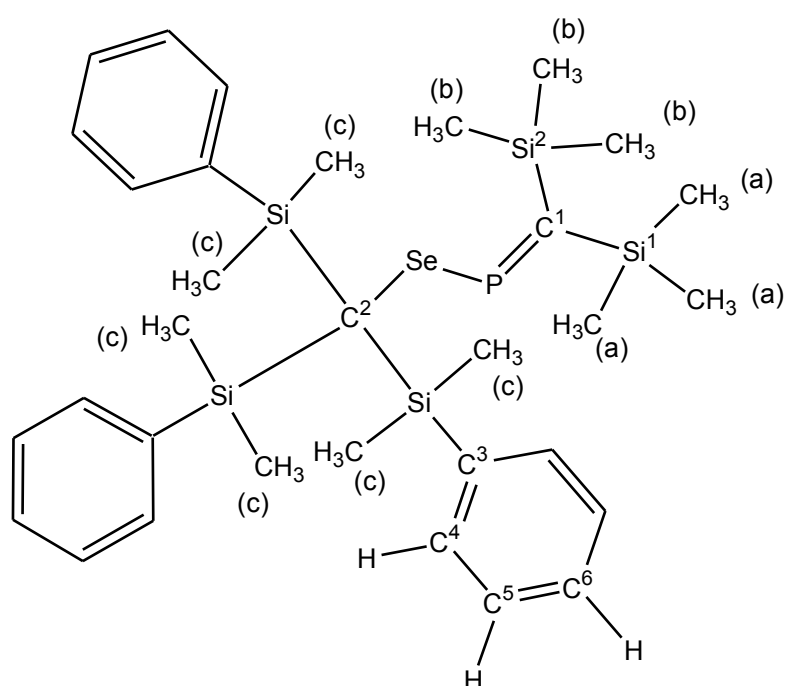


Es wird eine Lösung von 0,9 g (4 mmol) P-Chlor-[bis(trimethylsilyl)methylen]phosphan in Toluol mit so viel Triethylamin versetzt, bis sie einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 2,0 g (4 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylthiol dazu gegeben und das Gemisch 30 Minuten bei 60 °C gerührt. Während dieser Zeit wird die Gelbfärbung intensiver. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird über Nacht gerührt, wobei sich Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff abscheidet. Es wird filtriert, mit Toluol nachgewaschen, und alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der

Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen und mit dem halben Volumen Acetonitril versetzt. Durch Einleiten von Stickstoff wird die Lösung eingeeengt, wobei sich die Titelverbindung als hellgelber Feststoff abscheidet.

Ausbeute: 1,6 g (ca. 60 %)

Schmelzpunkt: 122 - 125 °C



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7,7 - 7,6$ ppm (m, C^5);
 $\delta = 7,23 - 7,1$ ppm (m, C^4/C^6);
 $\delta = 0,51$ ppm (s, (a));
 $\delta = 0,25$ ppm (s, (c));
 $\delta = 0,14$ ppm (d, (b), $^4J_{\text{H,P}} = 13,5$ Hz)

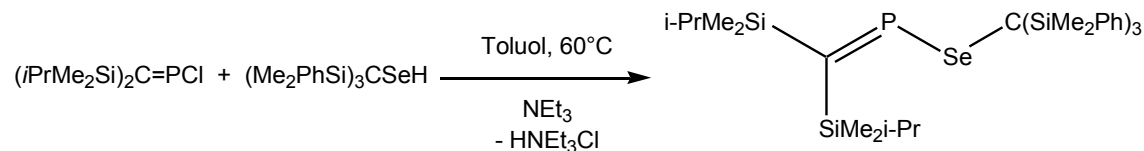
$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta = 166,8$ ppm (d, $^1J_{\text{C,P}} = 8,2$ Hz);

- $\delta = 140,0$ ppm (C^3);
 $\delta = 136,6$ ppm (C^5);
 $\delta = 129,4$ ppm (C^6);
 $\delta = 127,5$ ppm (C^4);
 $\delta = 15,84$ ppm (d, C^2 , $^2J_{C,P} = 3,3$ Hz);
 $\delta = 3,14$ ppm ((c));
 $\delta = 2,35$ ppm (d, (a), $^3J_{C,P} = 2,7$ Hz)
 $\delta = 1,83$ ppm (d, (b), $^3J_{C,P} = 2,6$ Hz)

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 121,5 MHz): $\delta = 402,6$ ppm (s, $^1J_{P,Se} = 349,4$ Hz)

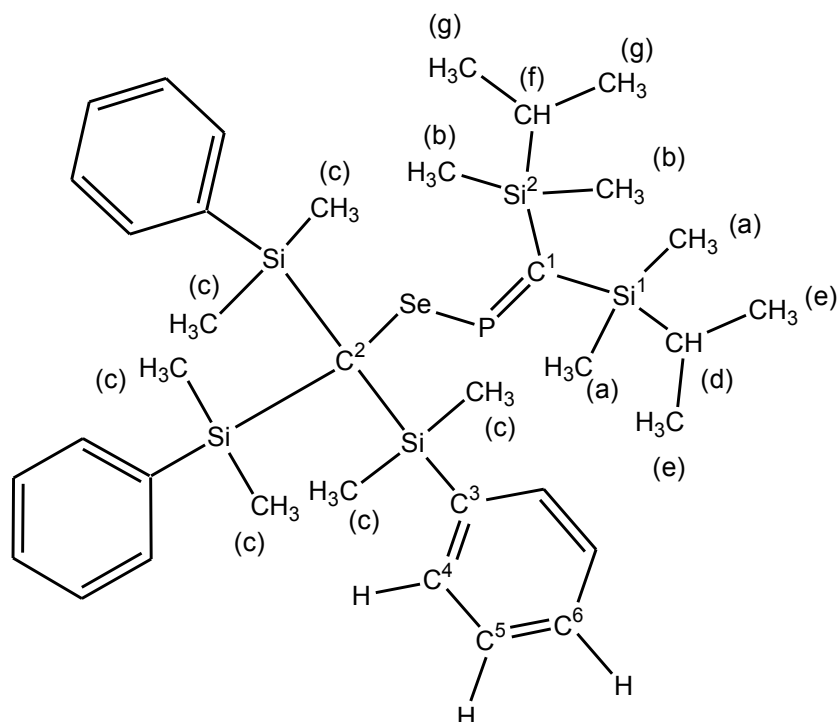
^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = 544$ ppm (d, $^1J_{Se,P} = 348,6$ Hz)

6.16.2 Darstellung des Selenophosphaalkens 25b



Es werden 0,56 g (2 mmol) P-Chlor-bis(dimethylisopropylsilyl)methylenphosphan in 10 ml Toluol gelöst und vorsichtig mit gerade soviel Triethylamin versetzt, bis die Lösung einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 1,0 g (2 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren für 5 Minuten auf 60°C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen, bis er nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinten organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml Acetonitril aufgenommen und mit soviel Dichlormethan versetzt, bis er sich gerade gelöst hat. Im langsamen Gasstrom wird das Dichlormethan wieder fast vollständig entfernt.

Der dabei erhaltene fast farblose Feststoff wird NMR-spektroskopisch untersucht.



$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 7,88 - 7,83$ (m, C⁵);

$\delta = 7,41 - 7,35$ (m, C⁴/C⁶);

Weitere Protonensignale können nicht eindeutig zugeordnet werden, da im zu erwartenden Bereich für die Isopropyl- und Methylgruppen von von 1,5 bis 0 ppm zu viele Signale zu erkennen sind. Dabei handelt es sich unter anderem um Methylsignale von nicht-reagiertem Selenol bei einer Verschiebung von 0,23 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 , 100,6 MHz): $\delta = 2,77$ (d, C², $^2J_{\text{C,P}} = 4,9$ Hz)

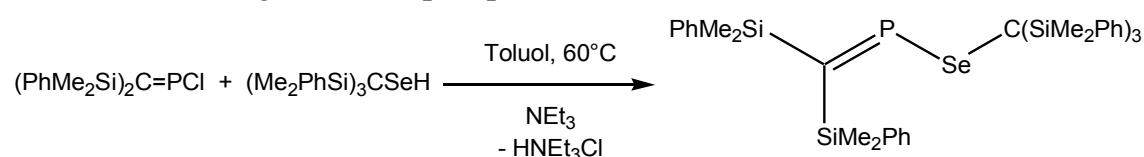
Im Spektrum ist nicht das Signal für den Alkenkohlenstoff C¹ zu erkennen, welcher als Dublett im Bereich zwischen 180 und 160 ppm sichtbar wäre. Auch können die zahlreichen weiteren Signale in den Bereichen

von 140 bis 120 ppm und 35 bis 0 ppm nicht der Zielverbindung zugeordnet werden.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 405,6$ ppm (s, $^1J_{\text{P,Se}} = 355$ Hz)

^{77}Se -NMR (C_6D_6 , 57,3 MHz): $\delta = 541$ ppm (d, $^1J_{\text{Se,P}} = 357$ Hz)

6.16.3 Darstellung des Selenophosphaalkens 25c



Es werden 0,5 g (1,4 mmol) P-Chlor-bis(phenyldimethylsilyl)methylenphosphan in 50 ml Toluol gelöst und vorsichtig mit gerade soviel Triethylamin versetzt, bis die Lösung einen gelben Farbton annimmt und leicht trübe wird. Anschließend werden 0,7 g (1,4 mmol) Tris(phenyldimethylsilyl)methylselenol zugegeben. Das Gemisch wird unter Rühren für 5 Minuten auf 60°C erwärmt und über Nacht bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei fällt Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff aus. Dieser wird abgetrennt und mit Toluol gewaschen, bis er nicht mehr gelb gefärbt ist. Die vereinten organischen Phasen werden vereinigt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt.

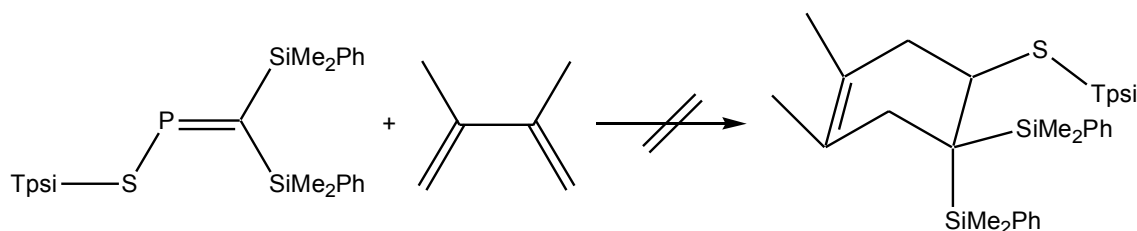
Der erhaltene Feststoff wird vorsichtig mit wenig n-Pentan gewaschen und mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie untersucht.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , 162 MHz): $\delta = 419,9$ ppm (s, $^1J_{\text{P,Se}} = 368$ Hz)

Der Versuch, das entsprechende Signal im ^{77}Se -NMR zu identifizieren ist nicht geglückt, da die Probe nicht konzentriert genug gewesen ist.

Eine Vergleichsmessung mit höherer Konzentration wenige Tage später zeigt im ^{31}P -Spektrum, dass das Selenophosphaalken in mehrere Dutzend Produkte zerfallen ist, die Signale im Bereich zwischen 100 und 0 ppm aufweisen.

6.16.4 Reaktion von **24c** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien



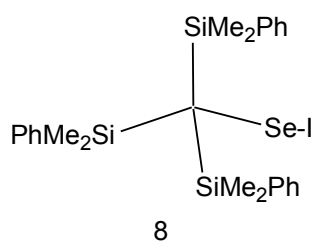
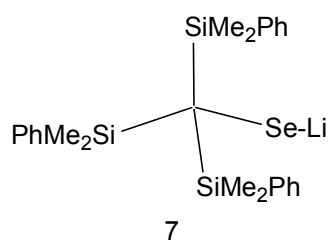
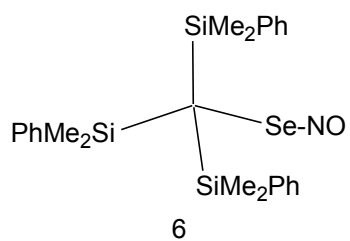
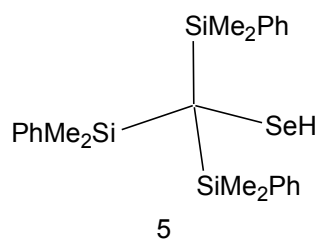
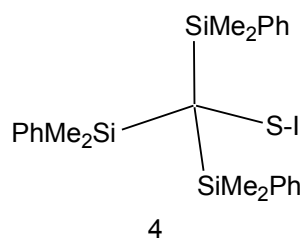
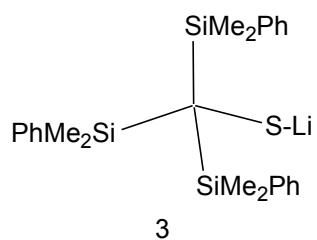
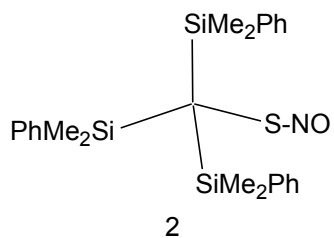
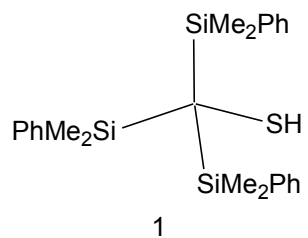
In einem NMR-Rohr wird **24c** in Deuterobenzol gelöst und mit einem Tropfen 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Es wird gut durchmischt und nach einer Wartezeit von einer Stunde und 20 Stunden bei Raumtemperatur der Fortschritt der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie verfolgt.

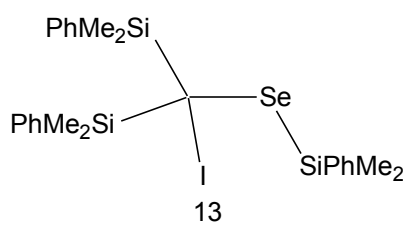
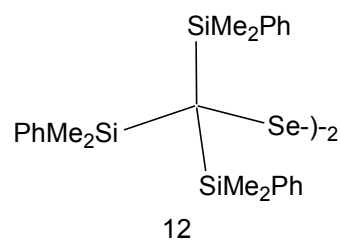
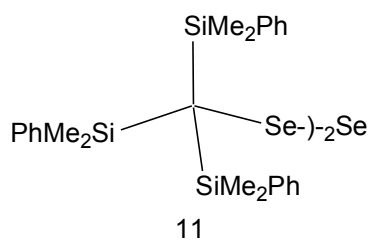
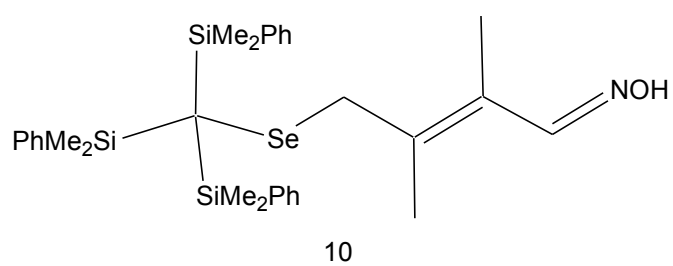
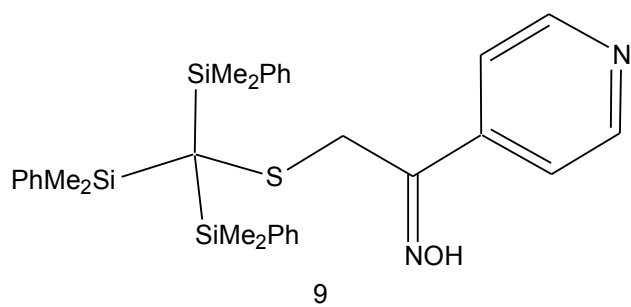
Die erste Messung zeigt keine Reaktion, da im Spektrum ausschließlich das Signal des Eduktes zu erkennen ist.

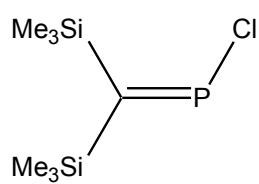
Nach 20 Stunden ist weiterhin keine Reaktion zu beobachten, da das einzige Signal bei 397,5 ppm zu beobachten ist, welches dem Edukt zugeordnet werden kann.

7 Tabellen und Verzeichnisse

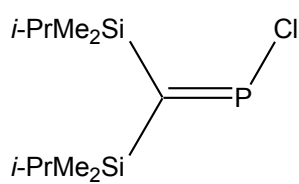
7.1 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen



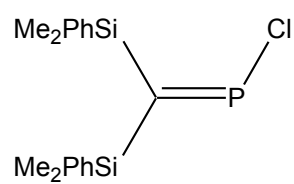




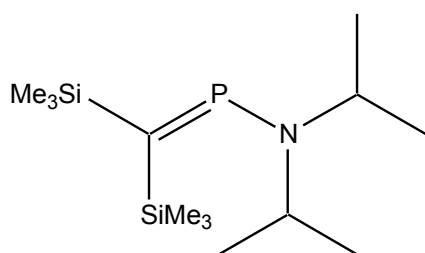
14a



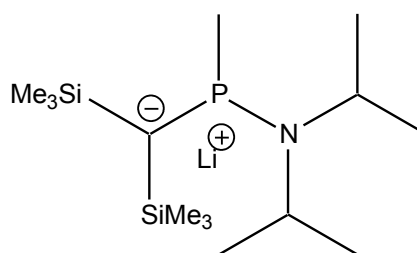
14b



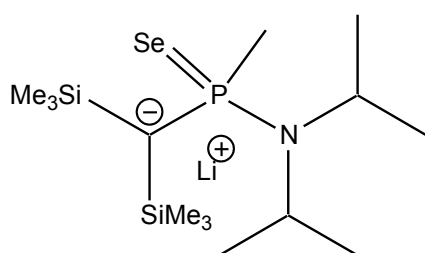
14c



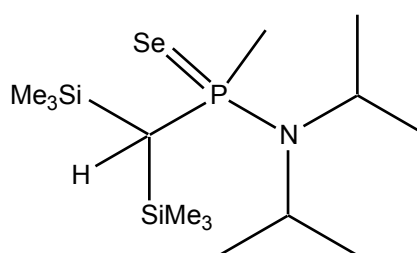
15



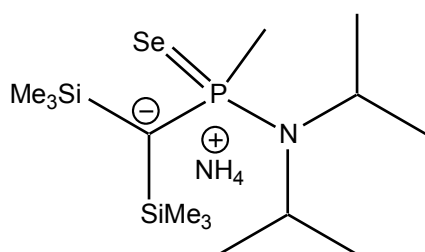
16



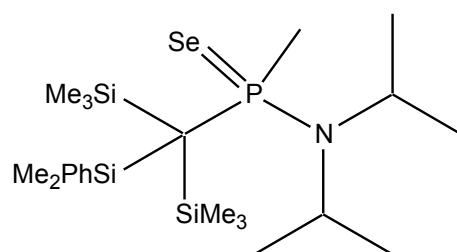
17



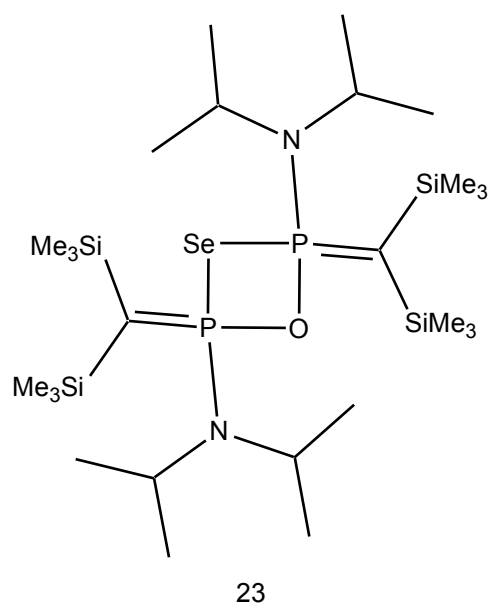
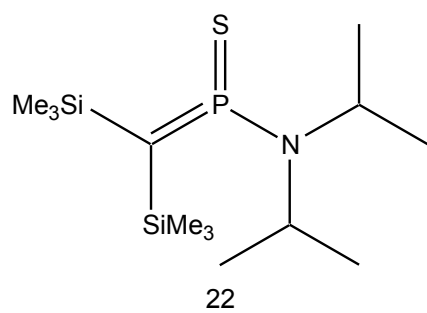
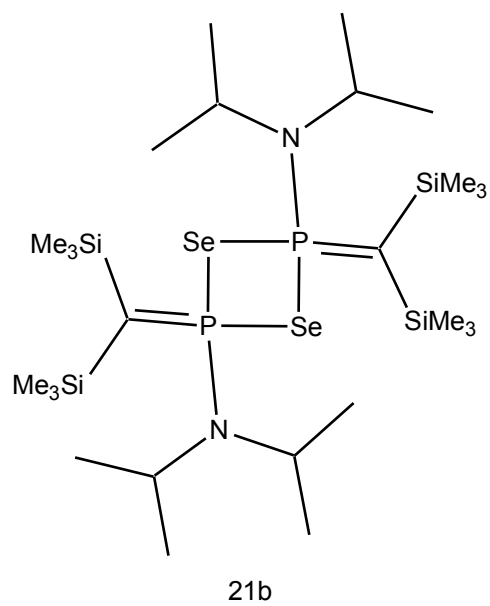
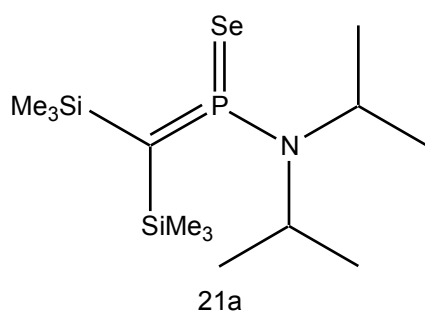
18

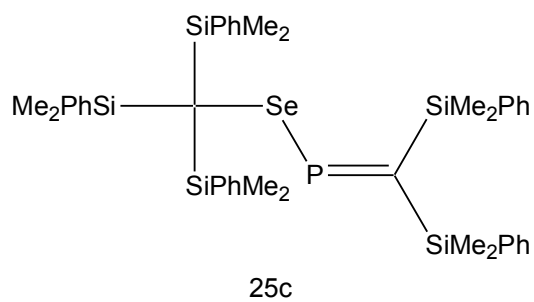
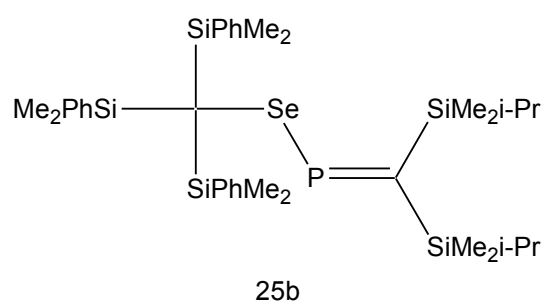
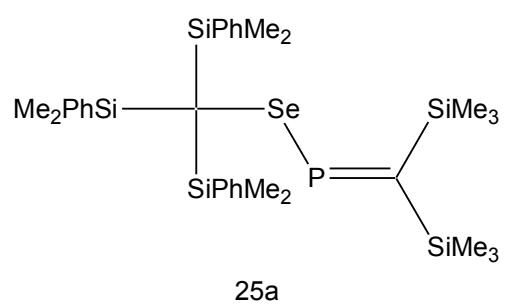
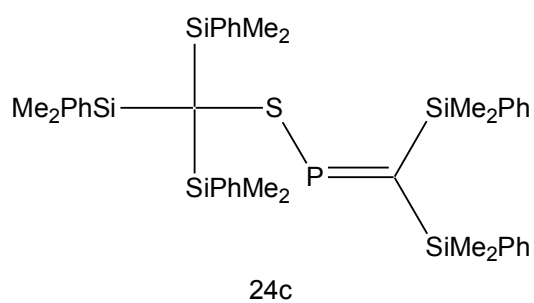
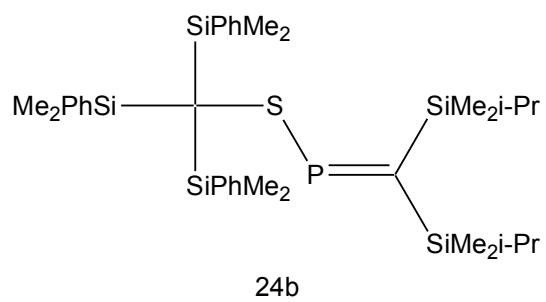
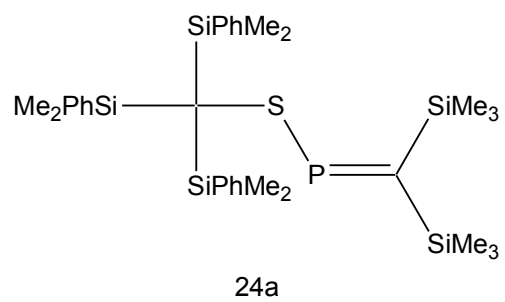


19



20





7.2 Abkürzungsverzeichnis

THF Tetrahydrofuran

Tsi Tris-(trimethylsilyl)-methyl-

Tpsi Tris-(phenyldimethylsilyl)-methyl-

Me Methyl-

Et Ethyl-

i-Pr iso-Propyl-

n-Bu n-Butyl-

t-Bu tert-Butyl-

Ph Phenyl-

S $1/8 \text{ S}_8$ Se $1/8 \text{ Se}_8$

NMR nuclear magnetic resonance

s Singulett

d Dublett

t Triplett

m Multiplett

 δ chemische Verschiebung

ppm Einheit der chemischen Verschiebung

MS Massenspektrometrie

EI elektronische Ionisation

ESI Elektrospray-Ionisation

EA Elementaranalyse

IR Infrarotspektroskopie

Raman Ramanspektroskopie

7.3 Daten der Festkörperanalysen

Tabelle 7.3.1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **1**

Strukturkennzeichen	greedo
Summenformel	C ₂₅ H ₃₄ SSi ₃
Molmasse	450.85
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Krystalsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2(1)/c
Zelldimension	a = 15.3092(3) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 19.4007(5) Å, $\beta = 93.016(3)^\circ$ c = 8.4519(3) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	2506.81(12) Å ³ , 4
Berechnete Dichte	1.195 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.283 mm ⁻¹
F(000)	968
Kristallgröße	0.21 x 0.20 x 0.12 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	2.63 to 28.28°
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 25, -11 ≤ l ≤ 11
Gesammelte Reflexe	76001
Unabhängige Reflexe	6215 [R(int) = 0.0483]
Gesamtheit zu $\Theta = 28,28^\circ$	99.8 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.95210
Methode der Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	6215 / 0 / 272
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.066
Endgültige R-Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0892
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0920
Größtes Maximum und Minimum	0.621 and -0.235 e.Å ⁻³

Tabelle 7.3.2: Bindungslängen in Å

Si-C(1)	1.8589(13)	C(15)-C(16)	1.385(2)
Si(1)-C(11)	1.8661(15)	C(16)-C(17)	1.378(2)
Si(1)-C(12)	1.8685(15)	C(17)-C(18)	1.396(2)
Si(1)-C(13)	1.8880(14)	C(23)-C(28)	1.396(2)
Si(1)-C(1)	1.9183(13)	C(23)-C(24)	1.3973(19)
Si(2)-C(21)	1.8661(14)	C(24)-C(25)	1.393(2)
Si(2)-C(22)	1.8689(15)	C(25)-C(26)	1.382(2)
Si(2)-C(23)	1.8875(14)	C(26)-C(27)	1.384(2)
Si(2)-C(1)	1.9192(13)	C(27)-C(28)	1.394(2)
Si(3)-C(32)	1.8650(14)	C(33)-C(34)	1.397(2)
Si(3)-C(31)	1.8703(14)	C(33)-C(38)	1.4050(19)
Si(3)-C(33)	1.8834(14)	C(34)-C(35)	1.386(2)
Si(3)-C(1)	1.9185(13)	C(35)-C(36)	1.388(2)
C(13)-C(14)	1.399(2)	C(36)-C(37)	1.381(2)
C(13)-C(18)	1.404(2)	C(37)-C(38)	1.3891(19)
C(14)-C(15)	1.389(2)		

Tabelle 7.3.3: Bindungswinkel in °

C(11)-Si(1)-C(12)	108.33(7)	C(14)-C(13)-C(18)	116.87(13)
C(11)-Si(1)-C(13)	105.75(7)	C(14)-C(13)-Si(1)	121.21(11)
C(12)-Si(1)-C(13)	107.03(7)	C(18)-C(13)-Si(1)	121.92(11)
C(11)-Si(1)-C(1)	112.05(6)	C(15)-C(14)-C(13)	121.83(15)
C(12)-Si(1)-C(1)	112.87(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119.95(16)
C(13)-Si(1)-C(1)	110.44(6)	C(17)-C(16)-C(15)	119.83(14)
C(21)-Si(2)-C(22)	108.78(7)	C(16)-C(17)-C(18)	120.13(15)
C(21)-Si(2)-C(23)	106.46(7)	C(17)-C(18)-C(13)	121.37(15)
C(22)-Si(2)-C(23)	105.67(7)	C(28)-C(23)-C(24)	117.22(13)
C(21)-Si(2)-C(1)	111.52(6)	C(28)-C(23)-Si(2)	122.13(11)
C(22)-Si(2)-C(1)	112.01(6)	C(24)-C(23)-Si(2)	120.55(11)
C(23)-Si(2)-C(1)	112.08(6)	C(25)-C(24)-C(23)	121.34(15)
C(32)-Si(3)-C(31)	109.66(7)	C(26)-C(25)-C(24)	120.23(15)
C(32)-Si(3)-C(33)	105.96(6)	C(25)-C(26)-C(27)	119.65(15)

C(31)-Si(3)-C(33)	106.86(6)	C(26)-C(27)-C(28)	119.86(15)
C(32)-Si(3)-C(1)	112.38(6)	C(27)-C(28)-C(23)	121.68(14)
C(31)-Si(3)-C(1)	111.43(6)	C(34)-C(33)-C(38)	117.04(13)
C(33)-Si(3)-C(1)	110.27(6)	C(34)-C(33)-Si(3)	121.27(10)
S-C(1)-Si(1)	105.34(6)	C(38)-C(33)-Si(3)	121.68(11)
S-C(1)-Si(3)	107.63(6)	C(35)-C(34)-C(33)	121.67(14)
Si(1)-C(1)-Si(3)	114.22(6)	C(34)-C(35)-C(36)	120.03(15)
S-C(1)-Si(2)	103.02(6)	C(37)-C(36)-C(35)	119.64(14)
Si(1)-C(1)-Si(2)	112.88(6)	C(36)-C(37)-C(38)	120.12(13)
Si(3)-C(1)-Si(2)	112.66(7)	C(37)-C(38)-C(33)	121.41(14)

Tabelle 7.3.4: Bindungslänge in Å und Bindungswinkel in ° des Thiolwasserstoffes

S-H01	1,33(2)	C(1)-S-H01	107,2(1)
-------	---------	------------	----------

Tabelle 7.3.5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 5

Strukturkennzeichen	ghimi
Summenformel	C ₂₅ H ₃₄ SeSi ₃
Molmasse	497.75
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Krystalsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
Zelldimension	a = 15.366(5) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 19.347(6) Å, $\beta = 92.7290(1)^\circ$ c = 8.5514(3) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	2539.3(11) Å ³ , 4
Berechnete Dichte	1.302 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.630 mm ⁻¹
F(000)	1040
Kristallgröße	0.33 x 0.25 x 0.19 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	1.33 to 30.53°
Indexgrenzen	-21 ≤ h ≤ 21, -27 ≤ k ≤ 27, -12 ≤ l ≤ 12
Gesammelte Reflexe	43053
Unabhängige Reflexe	7758 [R(int) = 0.0471]
Gesamtheit zu $\Theta = 28,28^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.7470 and 0.5996
Methode der Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	7758 / 0 / 272
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.046
Endgültige R-Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0696
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0618, wR2 = 0.0818
Größtes Maximum und Minimum	0.505 and -0.361 e.Å ⁻³

Tabelle 7.3.6: Bindungslängen in Å

Se-C(1)	2.0138(16)	C(15)-C(16)	1.378(3)
Si(1)-C(11)	1.866(2)	C(16)-C(17)	1.386(3)
Si(1)-C(12)	1.875(2)	C(17)-C(18)	1.394(3)
Si(1)-C(13)	1.893(2)	C(23)-C(24)	1.398(3)
Si(1)-C(1)	1.9154(19)	C(23)-C(28)	1.398(3)
Si(2)-C(21)	1.868(2)	C(24)-C(25)	1.387(3)
Si(2)-C(22)	1.871(2)	C(25)-C(26)	1.375(3)
Si(2)-C(23)	1.890(2)	C(26)-C(27)	1.384(4)
Si(2)-C(1)	1.9193(18)	C(27)-C(28)	1.384(3)
Si(3)-C(32)	1.866(2)	C(33)-C(34)	1.400(3)
Si(3)-C(31)	1.8708(19)	C(33)-C(38)	1.402(3)
Si(3)-C(33)	1.8883(19)	C(34)-C(35)	1.390(3)
Si(3)-C(1)	1.9180(18)	C(35)-C(36)	1.383(3)
C(13)-C(18)	1.399(3)	C(36)-C(37)	1.389(3)
C(13)-C(14)	1.402(3)	C(37)-C(38)	1.395(3)
C(14)-C(15)	1.395(3)		

Tabelle 7.3.7: Bindungswinkel in °

C(11)-Si(1)-C(12)	108.14(10)	C(18)-C(13)-C(14)	116.97(19)
C(11)-Si(1)-C(13)	106.01(9)	C(18)-C(13)-Si(1)	121.22(15)
C(12)-Si(1)-C(13)	106.61(9)	C(14)-C(13)-Si(1)	121.81(15)
C(11)-Si(1)-C(1)	112.62(9)	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(2)
C(12)-Si(1)-C(1)	112.32(9)	C(16)-C(15)-C(14)	120.1(2)
C(13)-Si(1)-C(1)	110.76(8)	C(15)-C(16)-C(17)	119.9(2)
C(21)-Si(2)-C(22)	108.42(10)	C(16)-C(17)-C(18)	119.8(2)
C(21)-Si(2)-C(23)	105.76(9)	C(17)-C(18)-C(13)	121.7(2)
C(22)-Si(2)-C(23)	106.41(9)	C(24)-C(23)-C(28)	116.75(19)
C(21)-Si(2)-C(1)	112.41(8)	C(24)-C(23)-Si(2)	122.15(15)
C(22)-Si(2)-C(1)	111.19(8)	C(28)-C(23)-Si(2)	121.03(15)
C(23)-Si(2)-C(1)	112.30(8)	C(25)-C(24)-C(23)	121.9(2)
C(32)-Si(3)-C(31)	109.09(10)	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(2)
C(32)-Si(3)-C(33)	106.00(9)	C(25)-C(26)-C(27)	119.9(2)

C(31)-Si(3)-C(33)	106.74(9)	C(28)-C(27)-C(26)	119.9(2)
C(32)-Si(3)-C(1)	113.19(8)	C(27)-C(28)-C(23)	121.7(2)
C(31)-Si(3)-C(1)	110.95(9)	C(34)-C(33)-C(38)	117.08(16)
C(33)-Si(3)-C(1)	110.55(8)	C(34)-C(33)-Si(3)	121.74(14)
Si(1)-C(1)-Si(3)	114.61(8)	C(38)-C(33)-Si(3)	121.18(14)
Si(1)-C(1)-Si(2)	113.58(9)	C(35)-C(34)-C(33)	121.72(18)
Si(3)-C(1)-Si(2)	113.14(9)	C(36)-C(35)-C(34)	120.00(18)
Si(1)-C(1)-Se	104.80(8)	C(35)-C(36)-C(37)	119.80(18)
Si(3)-C(1)-Se	106.79(8)	C(36)-C(37)-C(38)	119.86(19)
Si(2)-C(1)-Se	102.52(8)	C(37)-C(38)-C(33)	121.46(18)

Tabelle 7.3.8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **21b**

Strukturkennzeichen	lukas
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{P}_2\text{Se}_2\text{Si}_4$
Molmasse	737.01
Temperatur	133(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Krystalsystem	Monoklin
Raumgruppe	P 2(1)/c
Zelldimension	$a = 9.4184(11) \text{ Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 17.219(2) \text{ Å}, \beta = 108.448(4)^\circ$ $c = 12.4722(14) \text{ Å}, \gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	$1918.8(4) \text{ Å}^3, 2$
Berechnete Dichte	1.276 Mg/m^3
Absorptionskoeffizient	2.153 mm^{-1}
F(000)	776
Kristallgröße	$0.31 \times 0.25 \times 0.19 \text{ mm}^3$
Gemessener Θ -Bereich	$2.09 \text{ to } 30.55^\circ$
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 13, -24 \leq k \leq 24,$ $-17 \leq l \leq 17$
Gesammelte Reflexe	39555
Unabhängige Reflexe	5614 [$R(\text{int}) = 0.0451$]
Gesamtheit zu $\Theta = 28,28^\circ$	99.9 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	0.685 and 0.573
Methode der Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten / Restraints / Parameter	5614 / 0 / 173
Übereinstimmungsgüte an F^2	1.081
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0367, wR2 = 0.0873$
R-Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0633, wR2 = 0.1028$
Größtes Maximum und Minimum	$1.326 \text{ and } -0.613 \text{ e.Å}^3$

Tabelle 7.3.9: Bindungslängen in Å

Se-P	2.2819(7)	Si(2)-C(5)	1.867(3)
Se-P#1	2.2928(7)	Si(2)-C(6)	1.879(3)
P-N	1.658(2)	Si(2)-C(7)	1.882(3)
P-C(1)	1.661(3)	N-C(11)	1.488(4)
Si(1)-C(1)	1.838(3)	N-C(8)	1.489(5)
Si(1)-C(3)	1.873(3)	C(8)-C(9)	1.464(5)
Si(1)-C(2)	1.877(3)	C(8)-C(10)	1.523(5)
Si(1)-C(4)	1.890(3)	C(11)-C(12)	1.516(5)
Si(2)-C(1)	1.861(3)	C(11)-C(13)	1.533(5)

Tabelle 7.3.10: Bindungswinkel in °

P-Se-P#1	86.40(2)	C(1)-Si(2)-C(7)	113.36(13)
N-P-C(1)	117.19(13)	C(5)-Si(2)-C(7)	108.48(16)
N-P-Se	106.88(8)	C(6)-Si(2)-C(7)	105.33(16)
C(1)-P-Se	116.92(10)	C(11)-N-C(8)	123.6(2)
N-P-Se#1	105.16(8)	C(11)-N-P	118.50(17)
C(1)-P-Se#1	114.08(10)	C(8)-N-P	117.1(2)
Se-P-Se#1	93.60(2)	P-C(1)-Si(1)	125.55(15)
C(1)-Si(1)-C(3)	110.64(14)	P-C(1)-Si(2)	115.28(15)
C(1)-Si(1)-C(2)	115.00(13)	Si(1)-C(1)-Si(2)	119.16(14)
C(3)-Si(1)-C(2)	105.73(17)	C(9)-C(8)-N	114.2(3)
C(1)-Si(1)-C(4)	111.24(15)	C(9)-C(8)-C(10)	113.8(3)
C(3)-Si(1)-C(4)	108.22(16)	N-C(8)-C(10)	114.2(3)
C(2)-Si(1)-C(4)	105.60(17)	N-C(11)-C(12)	114.0(2)
C(1)-Si(2)-C(5)	111.08(13)	N-C(11)-C(13)	112.4(2)
C(1)-Si(2)-C(6)	111.07(14)	C(12)-C(11)-C(13)	111.6(2)
C(5)-Si(2)-C(6)	107.17(16)		

Tabelle 7.3.11: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 23

Strukturkennzeichen	endor
Summenformel	C ₂₆ H ₆₄ N ₂ OP ₂ SeSi ₄
Molmasse	674.06
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Krystalsystem	Monoklin
Raumgruppe	C 2
Zelldimension	a = 11.9635(8) Å, $\alpha = 90^\circ$ b = 13.9237(12) Å, $\beta = 116.212(8)^\circ$ c = 12.3371(7) Å, $\gamma = 90^\circ$
Volumen, Z	1843.7(2) Å ³ , 2
Berechnete Dichte	1.214 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	1.256 mm ⁻¹
F(000)	724
Kristallgröße	0.20 x 0.20 x 0.15 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	2.40 to 27.09°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -17 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 15
Gesammelte Reflexe	27381
Unabhängige Reflexe	4041 [R(int) = 0.0249]
Gesamtheit zu $\Theta = 28,28^\circ$	99.6 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.94206
Methode der Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	4041 / 1 / 165
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.209
Endgültige R-Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1112
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0413, wR2 = 0.1114
Größtes Maximum und Minimum	2.458 and -0.375 e.Å ⁻³

Tabelle 7.3.12: Bindungslängen in Å

Se-P	2.2865(10)	Si(2)-C(6)	1.871(4)
Se-P#1	2.2865(10)	Si(2)-C(7)	1.879(5)
P-O	1.647(2)	Si(2)-C(5)	1.883(5)
P-C(1)	1.650(4)	O-P#1	1.647(2)
P-N	1.658(3)	N-C(8)	1.491(5)
Si(1)-C(1)	1.851(4)	N-C(11)	1.493(5)
Si(1)-C(3)	1.868(4)	C(8)-C(9)	1.523(6)
Si(1)-C(4)	1.875(4)	C(8)-C(10)	1.534(6)
Si(1)-C(2)	1.875(4)	C(11)-C(12)	1.519(6)
Si(2)-C(1)	1.850(4)	C(11)-C(13)	1.523(7)

Tabelle 7.3.13: Bindungswinkel in °

P-Se-P#1	73.23(5)	C(1)-Si(2)-C(5)	110.07(19)
O-P-C(1)	118.06(14)	C(6)-Si(2)-C(5)	106.9(2)
O-P-N	102.33(13)	C(7)-Si(2)-C(5)	104.7(2)
C(1)-P-N	115.86(17)	P-O-P#1	111.8(2)
O-P-Se	87.50(12)	C(8)-N-C(11)	122.5(3)
C(1)-P-Se	116.13(14)	C(8)-N-P	117.1(2)
N-P-Se	113.06(12)	C(11)-N-P	119.7(3)
C(1)-Si(1)-C(3)	112.97(18)	P-C(1)-Si(2)	122.1(2)
C(1)-Si(1)-C(4)	110.66(19)	P-C(1)-Si(1)	117.3(2)
C(3)-Si(1)-C(4)	107.3(2)	Si(2)-C(1)-Si(1)	120.5(2)
C(1)-Si(1)-C(2)	112.22(18)	N-C(8)-C(9)	113.2(3)
C(3)-Si(1)-C(2)	105.2(2)	N-C(8)-C(10)	114.2(3)
C(4)-Si(1)-C(2)	108.1(2)	C(9)-C(8)-C(10)	111.3(3)
C(1)-Si(2)-C(6)	113.4(2)	N-C(11)-C(12)	114.2(4)
C(1)-Si(2)-C(7)	113.57(18)	N-C(11)-C(13)	111.0(4)
C(6)-Si(2)-C(7)	107.6(2)	C(12)-C(11)-C(13)	110.9(4)

Tabelle 7.3.14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24c**

Strukturkennzeichen	lando
Summenformel	C ₄₂ H ₅₅ PSSi ₅
Molmasse	763.34
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Krystalsystem	Triklin
Raumgruppe	P -1
Zelldimension	a = 11.5185(4) Å, α = 73.199(3)° b = 11.5943(4) Å, β = 75.823(3)° c = 17.8606(6) Å, γ = 72.883(3)°
Volumen, Z	2148.74(13) Å ³ , 2
Berechnete Dichte	1.180 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient	0.280 mm ⁻¹
F(000)	816
Kristallgröße	0.35 x 0.25 x 0.20 mm ³
Gemessener Θ -Bereich	2.70 to 29.13°
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -24 ≤ l ≤ 24
Gesammelte Reflexe	57723
Unabhängige Reflexe	11331 [R(int) = 0.0311]
Gesamtheit zu Θ = 28,28°	98.4 %
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und min. Transmission	1.00000 and 0.94521
Methode der Verfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten / Restraints / Parameter	11331 / 0 / 452
Übereinstimmungsgüte an F ²	1.081
Endgültige R-Werte [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0866
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0450, wR2 = 0.0897
Größtes Maximum und Minimum	0.499 and -0.232 e.Å ⁻³

Tabelle 7.3.15: Bindungslängen in Å

S-C(18)	1.8633(12)	C(7)-C(8)	1.375(3)
S-P	2.0949(4)	C(8)-C(9)	1.383(2)
P-C(1)	1.6700(13)	C(12)-C(13)	1.394(2)
Si(1)-C(2)	1.8667(14)	C(12)-C(17)	1.4034(19)
Si(1)-C(3)	1.8743(14)	C(13)-C(14)	1.393(2)
Si(1)-C(1)	1.8752(13)	C(14)-C(15)	1.389(2)
Si(1)-C(4)	1.8789(13)	C(15)-C(16)	1.382(2)
Si(2)-C(11)	1.8675(15)	C(16)-C(17)	1.381(2)
Si(2)-C(1)	1.8689(13)	C(21)-C(26)	1.4013(17)
Si(2)-C(10)	1.8720(14)	C(21)-C(22)	1.4067(18)
Si(2)-C(12)	1.8743(15)	C(22)-C(23)	1.3862(19)
Si(3)-C(20)	1.8721(13)	C(23)-C(24)	1.3888(19)
Si(3)-C(19)	1.8735(13)	C(24)-C(25)	1.3845(19)
Si(3)-C(21)	1.8752(13)	C(25)-C(26)	1.3883(19)
Si(3)-C(18)	1.9253(12)	C(29)-C(30)	1.4031(18)
Si(4)-C(27)	1.8691(13)	C(29)-C(34)	1.4047(18)
Si(4)-C(28)	1.8718(13)	C(30)-C(31)	1.3910(19)
Si(4)-C(29)	1.8794(13)	C(31)-C(32)	1.384(2)
Si(4)-C(18)	1.9437(12)	C(32)-C(33)	1.385(2)
Si(5)-C(35)	1.8693(14)	C(33)-C(34)	1.3867(19)
Si(5)-C(36)	1.8775(13)	C(37)-C(38)	1.3964(19)
Si(5)-C(37)	1.8833(14)	C(37)-C(42)	1.3995(19)
Si(5)-C(18)	1.9172(12)	C(38)-C(39)	1.3934(19)
C(4)-C(5)	1.3951(19)	C(39)-C(40)	1.383(2)
C(4)-C(9)	1.3969(19)	C(40)-C(41)	1.372(3)
C(5)-C(6)	1.3881(19)	C(41)-C(42)	1.387(2)
C(6)-C(7)	1.385(2)		

Tabelle 7.3.16: Bindungswinkel in °

C(18)-S-P	107.00(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.28(15)
C(1)-P-S	107.36(5)	C(8)-C(9)-C(4)	121.47(15)
C(2)-Si(1)-C(3)	107.03(7)	C(13)-C(12)-C(17)	117.12(13)

C(2)-Si(1)-C(1)	111.90(6)	C(13)-C(12)-Si(2)	122.74(10)
C(3)-Si(1)-C(1)	110.24(6)	C(17)-C(12)-Si(2)	119.75(11)
C(2)-Si(1)-C(4)	107.53(6)	C(14)-C(13)-C(12)	121.46(13)
C(3)-Si(1)-C(4)	110.54(7)	C(15)-C(14)-C(13)	119.86(15)
C(1)-Si(1)-C(4)	109.54(6)	C(16)-C(15)-C(14)	119.68(14)
C(11)-Si(2)-C(1)	108.80(6)	C(17)-C(16)-C(15)	120.06(14)
C(11)-Si(2)-C(10)	109.54(7)	C(16)-C(17)-C(12)	121.78(15)
C(1)-Si(2)-C(10)	111.07(6)	S-C(18)-Si(5)	111.28(6)
C(11)-Si(2)-C(12)	110.19(7)	S-C(18)-Si(3)	109.61(6)
C(1)-Si(2)-C(12)	111.66(6)	Si(5)-C(18)-Si(3)	112.82(6)
C(10)-Si(2)-C(12)	105.55(6)	S-C(18)-Si(4)	100.19(6)
C(20)-Si(3)-C(19)	106.14(6)	Si(5)-C(18)-Si(4)	111.96(6)
C(20)-Si(3)-C(21)	109.29(6)	Si(3)-C(18)-Si(4)	110.29(6)
C(19)-Si(3)-C(21)	104.38(6)	C(26)-C(21)-C(22)	117.17(12)
C(20)-Si(3)-C(18)	110.67(6)	C(26)-C(21)-Si(3)	123.39(10)
C(19)-Si(3)-C(18)	115.25(6)	C(22)-C(21)-Si(3)	119.43(9)
C(21)-Si(3)-C(18)	110.76(5)	C(23)-C(22)-C(21)	121.56(12)
C(27)-Si(4)-C(28)	106.47(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119.89(13)
C(27)-Si(4)-C(29)	107.59(6)	C(25)-C(24)-C(23)	119.79(13)
C(28)-Si(4)-C(29)	105.50(6)	C(24)-C(25)-C(26)	120.20(12)
C(27)-Si(4)-C(18)	112.71(6)	C(25)-C(26)-C(21)	121.39(12)
C(28)-Si(4)-C(18)	112.74(6)	C(30)-C(29)-C(34)	116.82(12)
C(29)-Si(4)-C(18)	111.38(5)	C(30)-C(29)-Si(4)	121.30(10)
C(35)-Si(5)-C(36)	106.02(6)	C(34)-C(29)-Si(4)	121.61(10)
C(35)-Si(5)-C(37)	107.27(6)	C(31)-C(30)-C(29)	122.08(13)
C(36)-Si(5)-C(37)	105.00(6)	C(32)-C(31)-C(30)	119.48(13)
C(35)-Si(5)-C(18)	111.15(6)	C(31)-C(32)-C(33)	119.93(13)
C(36)-Si(5)-C(18)	112.11(6)	C(32)-C(33)-C(34)	120.35(14)
C(37)-Si(5)-C(18)	114.71(6)	C(33)-C(34)-C(29)	121.33(13)
P-C(1)-Si(2)	128.19(7)	C(38)-C(37)-C(42)	116.90(13)
P-C(1)-Si(1)	110.28(7)	C(38)-C(37)-Si(5)	121.42(10)
Si(2)-C(1)-Si(1)	121.35(7)	C(42)-C(37)-Si(5)	121.21(11)
C(5)-C(4)-C(9)	117.27(13)	C(39)-C(38)-C(37)	121.59(14)

C(5)-C(4)-Si(1)	120.98(10)	C(40)-C(39)-C(38)	119.79(15)
C(9)-C(4)-Si(1)	121.59(11)	C(41)-C(40)-C(39)	119.84(14)
C(6)-C(5)-C(4)	121.37(14)	C(40)-C(41)-C(42)	120.31(15)
C(7)-C(6)-C(5)	119.93(15)	C(41)-C(42)-C(37)	121.56(15)
C(8)-C(7)-C(6)	119.67(14)		

Literaturverzeichnis

- [1] D. Labahn, F. M. Bohnen, R. Horst-Irmer, E. Pohl, D. Stalke, H. W. Roesky, *Z. Anorg. allg. Chem.*, **1994**, 620, 41-41
- [2] M. Miura, Y. Takanohashi, Y. Habata, S. Akabori, *Tetrahedron Letters*, Vol. 35, **1994**, 44, 8213-8216
- [3] H. Sies, L. Packer, *Methods in Enzymology*, Volume 847, Academic Press, New York, **2002**
- [4] J. E. Freedman, B. Frei, G. N. Welch, J. Loscalzo, *J. Am. Soc. Clin. Inv.*, **1995**, 228, 394-400
- [5] K. Shimada, K. Goto, T. Kawashima, N. Takagi, Y.-K. Choe, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 13238-13239
- [6] C. Wismach, *Doktorarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **2004**
- [7] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**
- [8] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, **1992**
- [9] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. neubearbeitete u. erweiterte Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**
- [10] A. Saika, C. P. Schlichter, *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 26-28
- [11] W. E. Lamb, *Phys. Rev.*, **1941**, 60, 817-819
- [12] T. D. Gierke, W. H. Flygare, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 7277-7283
- [13] M. Karplus, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1963**, 38, 2803-2807
- [14] N. F. Ramsey, E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, **1952**, 85, 143-144
- [15] L. H. Sommer, *Stereochemistry, Mechanism & Silicon*, 1. Auflage, McGraw-Hill, New York, **1965**

- [16] Charles A. White, Stewart W. Vass, John F. Kennedy, David G. Large, *Journal of Chromatography A*, **1983**, 264, 99-109
- [17] J. R. Hwu, N. Wang, *Chem. Rev.*, **1989**, 89, 1599-1615
- [18] H. Förster, F. Vögtle, *Angewandte Chemie*, **1977**, 89, 443-455
- [19] J. R. Hwu, K. Y. King, I-F. Wu, G. H. Hakimelahi, *Tetrahedron Letters*, **1998**, 39, 3721-3724
- [20] T. E. Hanna, E. Lokovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 6018-6019
- [21] H. Vancik, G. Raabe, M. J. Michalczyk, R. West, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 4097-4098
- [22] T. J. Drahnak, J. Mich, R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 5427-5428
- [23] M. Ostrowski, *Doktorarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **1994**
- [24] T. M. Klapötke, B. Krumm, K. Polborn, M. Scherr, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 15, 2937-2941
- [25] N. Wiberg, K.S. Joo, K. Polborn, *Chemische Berichte*, **1993**, 126, 67-69
- [26] M. Ostrowski, J. Jeske, P. G. Jones, W.-W. du Mont, *Chemische Berichte*, **1993**, 126, 1355-1359
- [27] L. Pauling, *General Chemistry*, 3rd Edition, W. H. Freedmann and Company, San Francisco, **1974**
- [28] A. B. Harvey, M. K. Wilson, *J. of Chem. Phys.*, **1966**, 45, 678-688
- [29] D. L. H. Williams, *Nitrosation*, 1. Ausgabe, University Press, Cambridge, **1988**
- [30] D. L. H. Williams, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 869 - 876
- [31] T. W. Hart, *Tetrahedron Lett.* 26, **1985**, 16, 2013 - 2016
- [32] D. A. Wink, J. F. Darbyshire, R. W. Nims, J. E. Saavedra, P. C. Ford, *Chem. Res. Toxicol.*, **1993**, 6 (1), 23 - 27
- [33] W. R. Angus, R. W. Jones, G. O. Phillips, *Nature*, **1949**, 164, 433 - 434
- [34] S. Oae, D. Fukushima, Y. H. Kim, *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, **1977**, 12, 407 -

- [35] S. Oae, Y. H. Kim, D. Fukushima, K. Shinhama, *J. Chem. Soc. Perkin I*, **1978**, 9, 913 - 917
- [36] Nils Wiberg, *Holleman-Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**
- [37] A. D. Allen, *J. Chem. Soc.*, **1954**, , 1968 - 1974
- [38] W. A. Waters, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 17, 741 - 742
- [39] R. J. Singh, N. Hogg, J. Joseph, B. Kalyanaraman, *J. Biol. Chem.*, **1996**, 271, 18596 - 18603
- [40] S. C. Askew, A. R. Butler, F. W. Flitley, G. D. Kemp, I. L. Megson, *Bioorg. & med. Chem.*, **1995**, 3 (1), 1 - 9
- [41] A. P. Dicks, H. R. Swift, D. L. Williams, A. R. Butler, H. H. Al-Sa'doni, G. B. Cox, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1996**, 4, 481 - 487
- [42] T. Komiyama, K. Fujiimori, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 7, **1997**, 2, 175 - 180
- [43] H. R. Swift, *PhD thesis*, University of Durham, **1996**
- [44] A. P. Dicks, A. P. Munro, H. R. Swift, D. L. H. Williams, *Can. J. Chem.*, **1998**, 76 (6), 789 - 794
- [45] P. H. Beloso, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1997**, 1, 89 - 90
- [46] G. Kresze, J. Winkler, *Chem. Ber.*, **1963**, 96 (3), 1203 - 1207
- [47] N. Arulsamy, D. S. Bohle, J. A. Butt, G. J. Irwine, P. A. Jordan, E. Sagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121 (30), 7115 - 7123
- [48] H. Rheinboldt, *Chem. Ber.*, **1926**, 52 (6), 1311 - 1313
- [49] D. Vorländer, E. Mittag, *Ber. Detsch. Chem. Ges.*, **1919**, 52 (2), 413 - 423
- [50] L. Field, R. V. Dilts, R. Ravichandran, P. G. Lenhert, G. E. Carnahan, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 6, 249
- [51] K. Goto, Y. Hino, T. Kawashima, M. Kaminaga, E. Yano, G. Yamamoto, N.

Takagi, S. Nagase, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41 (44), 8479 - 8483

- [52] R. Bonnett, P. Nicolaidou, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1979**, , 1969 - 1974
- [53] D. J. Barnett, A. Rios, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **1994**, 6, 1131 - 1133
- [54] A. P. Munro, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 10, 1989 - 1993
- [55] D. J. Barnett, A. Rios, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1995**, 7, 1279 - 1282
- [56] P. J. Coupe, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1999**, 6, 1057 - 1058
- [57] A. P. Munro, D. L. H. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Tans. 2*, **2000**, 9, 1794 - 1797
- [58] M. Cavero, W. B. Motherwell, P. Potier, J.-M. Weibel, *Chem. Commun.*, **2002**, 20, 2394 - 2395
- [59] G. Kresze, G. Schulz, *Tetrahedron* 12, **1961**, 1, 7-12
- [60] R. W. Ware, S. B. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 6769-6770
- [61] R. B. Ware, S. B. King, *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 8725-8729
- [62] M. Cavero, W. B. Motherwell, P. Potier, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42, 4377-4379
- [63] H. H. Quon, Y. L. Chow, *Tetrahedron*, **1975**, 31, 2349-2354
- [64] P. Girard, N. Guillot, W. B. Motherwell, R. S. Hay-Motherwell, P. Potier, *Tetrahedron* 55, , 12, 3573-3584
- [65] P. Girard, N. Guillot, W. B. Motherwell, P. Potier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 23, 2385-2386
- [66] L. G. S. Shum, S. W. Benson, *Int. J. Chem. Kin.* 15, , 5, 433-453
- [67] R. Minkwitz, H. Preut, J. Sawatzki, *Zeitschrift fuer Naturforschung* 43 B, **1988**, 4,

- [68] K. Goto, M. Holler, R. Okazaki, *Chem. Commun.*, **1998**, 17, 1915-1916
- [69] G. Pruckmayr, T. K. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol 11, **1978**, 4, 662-668
- [70] I. Wagner, W.-W. du Mont, S. Pohl, W. Saak, *Chemische Berichte*, **1990**, 123, 2325-2327
- [71] W.-W. du Mont, I. Wagner, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 2109-2110
- [72] A. Martens von Salzen, H.-U. Meyer, W.-W. du Mont, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1992**, 67, 67-71
- [73] T. I. Kückmann, M. Hermsen, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 3449-3458
- [74] K. Tang, M. Aslam, E. Block, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1488-1497
- [75] R. Guerrero Gimeno, *Doktorarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **2008**
- [76] E. Niecke, R. Detsch, M. Nieger, *Chem. Ber.*, **1990**, 123, 797 - 799
- [77] H. H. Karsch, B. Deubelly, G. Grauvogl, G. Müller, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 459, 95-105
- [78] C. Goers, Unveröffentlichte Ergebnisse
- [79] A. Riecke, Unveröffentlichte Ergebnisse
- [80] P. Bhattacharyya, J. D. Woolins, *Tetrahedron Letters*, Volume 42, **2001**, 34, 5949-5951
- [81] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem.* 94, **1982**, 3, 227
- [82] D. Gudat, E. Niecke, W. Sachs, *Z. anorg. allg. Chem.*, **1987**, 545, 7-23
- [83] M. Regitz, S. Krill, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1996**, 115, 99-103
- [84] M. D. Francis, C. Jones, P. C. Junk, J. L. Roberts, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **1997**, 130, 23-34
- [85] M. D. Francis, D. E. Hibbs, P. B. Hitchcock, M. B. Hursthouse, C. Jones, T.

- Mackewitz, J. F. Nixon, L. Nyulaszi, M. Regitz, N. Sakarya, *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 580, 156-160
- [86] R. Appel, U. Kündgen, *Angew. Chem. Suppl.*, **1982**, S3, 549-558
- [87] Jens Mahnke, *Doktorarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **1999**
- [88] D. Bugnariu, *Doktorarbeit*, Technische Universität Braunschweig, **2008**
- [89] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Pergamon Press, Oxford, New York, Beijing, Frankfurt, Sao Paolo, Sydney, Tokyo, Toronto, **1988**
- [90] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, A. Habtemariam, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, K. Tavakkoli, A. D. Webb, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 462, 45-55

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sascha Kollmann
Familienstand	ledig
Geburtsort	Hildesheim
Geburtsdatum	6. August 1977
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

1984 bis 1988	Grundschule Schellerten
1988 bis 1990	Orientierungsstufe Ottbergen
1990 bis 1997	Scharnhorstgymnasium Hildesheim

Studium

09. 1998 bis 05.2003	Studium der Chemie an der TU Braunschweig
06.2003 bis 22.03.2004	Diplomarbeit an der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft
04.2004	Beginn Doktorarbeit im Arbeitskreis Professor du Mont am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Carolo Wilhelmina zu Braunschweig

Berufliche Tätigkeit

01.09.1997 bis 30.06.1998	Bundeswehr
---------------------------	------------